

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 24 • HEFT 7 • NOVEMBER 1935

Die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxyllions in wässriger Lösung. II¹⁾

Von G. Wannier

(Mit 4 Figuren)

(Schluß)

4. Teil:

Die mittlere Lebensdauer der Ionen

Die Lebensdauer τ des Ions hängt voraussichtlich von zwei Dingen ab: von der Möglichkeit für die Protonen, Sprünge auszuführen, und von der Raschheit, mit der die Protonen durch die Drehungen des Ions befördert werden. Hingegen wird ein eventuelles Feld nicht von Bedeutung sein. Wir können deshalb das Ion an den Nachbarmolekülen orientieren, und zwar wollen wir dies im Hinblick auf Formel (14) so tun, daß wir an jedem Punkt der Ionenkugel wissen, wie weit das überschüssige Proton zu springen hat. Unter den benachbarten Löchern, die es aufzunehmen bereit sind, ist nun eines dadurch ausgezeichnet, daß es das Proton nachher wirklich erhalten wird; ebenso ist unter den Protonen der Wassermolekülen eines dadurch ausgezeichnet, daß es bestimmt ist, das überschüssige Loch von OH^- auszufüllen. Nach diesem ausgezeichneten Loch bzw. Proton soll die polare Achse unserer Ionenkugel weisen. Seine Entfernung von der Kugeloberfläche werde mit $2\rho_0$ bezeichnet (vgl. Fig. 8). Die Distanz 2ρ , die das Proton springen muß, ist in diesem System nur noch Funktion von ϑ . Was wir nun berechnen wollen, ist die stationäre Verteilung $f(\vartheta)$ der Protonen (bzw. Löcher) bezüglich unseres ausgezeichneten Loches (bzw. Protons).

Sie wird einerseits durch die Temperaturbewegung, andererseits durch die Übergänge gestört werden. Beziiglich des ersten Terms scheint bei einer oberflächlichen Betrachtung keine Schwierigkeit

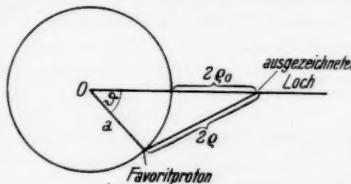


Fig. 8. Lage des Ions
bei der Orientierung
nach dem „ausgezeichneten Loch“

1) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Basel.

vorhanden zu sein. Warum sollte hier nicht wiederum die Formel für die Brownsche Bewegung der Drehung gültig sein? Sie lautet wie oben

$$(28) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_T = \frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right).$$

Diese Formel ist aber im allgemeinen unrichtig, und zwar deshalb, weil das Koordinatensystem prospektiv gewählt wurde, nämlich so, daß am Ende der Lebensdauer des Ions ein Proton mit Sicherheit sich sehr nahe bei $\vartheta = 0$ befindet und von dort wegspringt. Die Temperaturbewegung führt also geradezu ein Proton — wir wollen es den Favoriten nennen — zu diesem Winkelbereich hin, was natürlich mit Formel (28) nicht im Einklang steht. Wir müssen also die statistische Gesamtheit, die in $f(\vartheta)$ enthalten ist, so wählen, daß das prospektive Element in der Wahl des Koordinatensystems verschwindet.

Ich war nur in einem Falle imstande, dieses Problem zu lösen, nämlich wenn die von Fowler postulierte Eistridymitstruktur des Wassers zu Recht besteht¹⁾. In diesem Fall umgeben 4 Wassermoleküle das Ion in Tetraedergruppierung, und wir dürfen auch annehmen, daß das Feld des Ions sie so dreht, daß jede von ihnen dem Ion ein Loch präsentiert. Bei dieser Struktur behaupten wir, daß die Wahl der drei Protonen und des einen Loches von H_3O^+ als statistische Gesamtheit die Formel (28) zuläßt. Der Beweis geht am besten per absurdum. Sowohl die Bestimmung der 4 Glieder der statistischen Gesamtheit, als auch der 4 wartenden Löcher, die je ein Tetraeder bilden, enthält kein prospektives Element. Die Temperaturbewegung kann also keine ihrer gegenseitigen Lagen auszeichnen. Nehmen wir nun an, sie würde trotzdem so wirken, daß bei $\vartheta = 0$ eine Häufung eintritt; dann würde aus geometrischen Gründen auch bei $\vartheta = 109^\circ$ eine Häufung entstehen. Diese Häufung befände sich aber gerade bei den drei anderen Löchern, und die Temperaturbewegung würde eine parallele Lage der beiden Tetraeder gegenüber anderen auszeichnen. Dies widerspricht unserer obigen Aussage und kann also nicht richtig sein. Somit ist die Prospektivität des Systems eliminiert und Formel (28) besteht zu Recht.

Es ist anzunehmen, daß auch in anderen Fällen die Vermehrung der statistischen Gesamtheit um einen Faktor n die Formel (28) rettet. Dieser Faktor muß um so größer sein, je größer die Zahl der unmittelbar benachbarten Löcher ist. Es wird sich zeigen, daß die Lebensdauer dieser Zahl n umgekehrt proportional ist, wie wir gefühlsmäßig erwarten würden; denn die Vielzahl dieser Gebilde muß natürlich Sprünge erleichtern und die Lebensdauer des Ions reduzieren.

Bei der Untersuchung der Übergänge ergibt sich aus der Wahl des Koordinatensystems noch eine weitere Schwierigkeit. Bei jedem Sprunge wechselt das ausgezeichnete Loch seine Identität, und infolgedessen ändert das Koordinatensystem in höchst unübersichtlicher Weise seine Orientierung. Dies ist aber andererseits auch ein Vorteil; denn wenn wir diese Aussage (vielleicht unerlaubterweise) bis in ihr Extrem verfolgen, können wir daraus schließen, daß zwischen der Art, wie die Protonen unsere Kugel verlassen, und der Art, wie sie auf ihr wieder erscheinen, keinerlei Beziehung besteht; nur ihre Gesamtzahl ist dieselbe. Wir können also, in schroffem Gegensatz

1) Vgl. J. D. Bernal u. R. H. Fowler, a. a. O. S. 524. Fig. 6.

zu der im III. Teil benutzten Methode (wo alle bei ϑ austretenden Protonen bei $\pi - \vartheta$ wieder eintraten), den Einfluß der aus- und eintretenden Protonen auf die Verteilungsfunktion getrennt behandeln, und müssen sie nur am Schluß durch die oben angegebene Integralbeziehung verknüpfen.

Die Auseinandersetzungen bei Anlaß der Temperaturbewegung sind auch für den Einfluß der einströmenden Protonen von Nutzen. Wir eliminierten durch die Wahl der statistischen Gesamtheit jede Prospektivität des Koordinatensystems. Wenn deshalb die Wassermoleküle im Zustand der idealen Unordnung sich befinden, d. h. wenn weder Kettenbildung, noch Polymerisation, noch kristalline Lagerung¹⁾ vorhanden ist, kurz, wenn die Protonen einer Wassermolekül in keiner Weise an das Loch einer Nachbarmolekül gebunden erscheinen, so bevorzugen die einströmenden Protonen keinen Winkel gegenüber dem anderen und wir erhalten

$$\left(\frac{\partial f(\vartheta)}{\partial t} \right)_E = \text{const.}$$

Die eben gemachte Annahme ist nun natürlich nicht richtig, und infolgedessen ist die rechte Seite dieser Gleichung doch eine Funktion von ϑ , mit einem Maximum bei $\vartheta = 0$. Es ist dann aber wenigstens der Sinn dieser Funktion klar. Alle Eigenschaften des Resultats, die daraus erwachsen, daß der obige Ausdruck keine Konstante ist, sind als eine Folge der kristallinen Struktur des Wassers zu betrachten.

Während die Wahl unserer statistischen Gesamtheit bisher nur Vereinfachungen brachte, kompliziert sie den Effekt der austretenden Protonen. Hätten wir nur die Favoriten in unserer Gesamtheit, so würden sie nur bei $\vartheta = 0$ abfließen und dort eine Vertiefung der Funktion verursachen. Die analytische Form dieses Einflusses ist ebenfalls leicht anzugeben. Die Zahl der bei einem Winkel ϑ austretenden Protonen ist einerseits proportional der Zahl der dort vorhandenen Protonen und andererseits umgekehrt proportional der dort herrschenden Übergangszeit t^* :

$$\left(\frac{\partial f(\vartheta)}{\partial t} \right)_A = - c_1 \frac{f(\vartheta)}{t^*(\vartheta)}.$$

Die Erweiterung der statistischen Gesamtheit hat aber zur Folge, daß bei jedem Sprunge die $n-1$ Genossen des Favoriten automatisch von der Kugel verschwinden und ebenso automatisch wieder auftauchen. Das wird weitere Vertiefungen in der Funktion $f(\vartheta)$ verursachen, die bei anderen Winkeln liegen (im Tetraederfall z. B. bei $109^\circ 28'$). Es ist nun zum Glück so, daß die Vertiefungen verhältnismäßig eng begrenzt sind, weil $t^*(\vartheta)$ rasch sehr große Werte annimmt. Sie sind deshalb Gebilde, die voneinander fast ganz getrennt sind und sich gegenseitig nur wenig beeinflussen. Wir können deshalb die Berechnung jener sekundären Vertiefungen überhaupt beiseite lassen, da wir zum voraus wissen, daß die Zahl der dort verschwindenden Glieder der statistischen Gesamtheit $n-1$ mal die Zahl der bei $\vartheta=0$ verschwindenden beträgt. Nur wenn n allzgroß würde, d. h. wenn die Nicht-favoriten auf näher als etwa 50° an 0° heranrückten, würde das hier entwickelte Verfahren zusammenbrechen. Wir benutzen somit den obigen Ausdruck

1) Unter kristalliner Lagerung wird hier erst in zweiter Linie die regelmäßige Anordnung der Moleküle verstanden, sondern in erster Linie ihre regelmäßige Orientierung.

für $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_A$, multiplizieren ihn aber mit n , sobald wir an die Berechnung der mittleren Lebensdauer gehen.

Das eingeschlagene Verfahren sei noch einmal kurz von einem anschaulicherem, aber weniger strengen Gesichtspunkte aus beleuchtet. Wenn wir nur die Favoriten in die statistische Gesamtheit aufnehmen, so ist der Einfluß der austretenden Protonen leicht anzugeben. Die beiden anderen Terme liefern aber dann eine starke Häufung in der Umgebung von $\vartheta = 0$. Diese Häufung erhöht aber die Anzahl der dort austretenden Protonen, da sie proportional $f(\vartheta)$ ist. Den Faktor, um den sie erhöht wird, nennen wir n , und das Problem stellt sich, ihn zu bestimmen. Es ist leicht einzusehen, daß die direkte Methode kaum gangbar wäre, und deshalb führten wir so viele fiktive Protonen ein, daß jene Häufung verschwand. Es gelang uns auch in einem speziellen Fall, auf diese Weise den Wert $n = 4$ zu bekommen. Im allgemeinen aber ist dies nur approximativ möglich.

Wir erhalten also für den Einfluß der Übergänge auf die Verteilungsfunktion einen Ausdruck von der Form:

$$(29) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_0 = -c_1 \frac{f(\vartheta)}{t^*(\vartheta)} + c_2 \alpha(\vartheta).$$

Der Ausdruck (29) genügt zwar schon zur Bestimmung der analytischen Form von τ , und diese allein bestimmt wiederum die Temperaturabhängigkeit. Der Einfachheit halber wollen wir aber doch die Koeffizienten gleich mitbestimmen. Die Schwierigkeit, die dabei auftritt, ist die, daß der quantenmechanische Übergang nicht den Charakter einer gleichförmigen Strömung besitzt. Er ist aber jedenfalls einer Strömung äquivalent, und zwar so, daß nach der Zeit t^* die Hälfte aller Protonen gesprungen sind¹⁾.

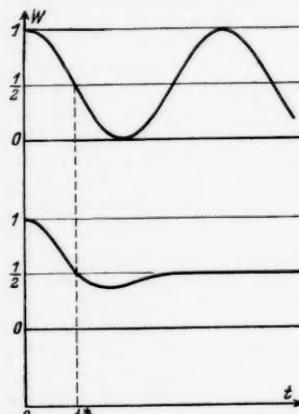


Fig. 9. Zerstörung des „periodischen Überganges“ durch die Unbestimmtheit gewisser Modellgrößen

Daraus ergibt sich

$$(29a) \quad c_1 = \frac{1}{2}.$$

1) Man sieht dies leicht an Hand von Fig. 9 ein. q_0 ist ja schon selbst ein Mittelwert verschiedener möglicher Abstände. In Formel (12) treten also statt der periodischen Funktionen Fourierintegrale auf, deren Gestalt die Bedeutung von t^* unmittelbar klarlegt.

Endlich liefert die Bedingung

$$\int_0^\pi \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_V \sin \vartheta \, d\vartheta = 0$$

auch die Konstante c_2 .

Zur Abkürzung unserer Formeln schreiben wir

$$\begin{aligned} \cos \vartheta &= x, \\ 2\pi f(\vartheta) &= g(x), \\ \frac{\Theta}{2t^*(\vartheta)} &= w(x), \\ 2\pi c_2 x(\vartheta) &= u(x) \int_{-1}^{+1} w(x) g(x) dx, \end{aligned}$$

d. h. es gilt also

$$\int_{-1}^{+1} u(x) dx = 1.$$

Dann hat die Differentialgleichung der stationären Verteilung

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_V = 0$$

die analytische Form

$$(30) \quad (1 - x^2) g''(x) - 2x g'(x) - w(x) g(x) + u(x) \int_{-1}^{+1} w(x) g(x) dx = 0.$$

Dazu muß $g(x)$ auch noch der Bedingung genügen, an den beiden Endpunkten -1 und $+1$ regulär zu sein. Wir wollen die Normierung so vornehmen, daß

$$\int_{-1}^{+1} g(x) dx = 1.$$

Es soll nun noch kurz die Gestalt der Funktion $w(x)$ diskutiert werden. Sie hängt von x ab vermittels $t^*(\vartheta)$, und diese Abhängigkeit ist deshalb im wesentlichen exponentiell. Die anderen Formen, in denen ϱ außerdem noch in die Formel (14) eingeht, sind daneben völlig belanglos; wir können deshalb in ihnen ϱ konstant halten, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen. Die Fig. 8 liefert dann für $w(x)$

$$(31) \quad w(x) = w(1) e^{-\gamma(1-x)},$$

wo die Konstanten gegeben sind durch

$$(32) \quad \begin{cases} \gamma = \frac{1}{2} \pi \lambda a (a + 2\varrho_0), \\ w(1) = \frac{\Theta}{2t^*(0)} = \frac{\Theta}{2t_0^*}, \\ = \frac{4\Theta}{h} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi \pi^3}} \frac{(1 - e^{-\pi^2 \varrho_0^2}) e^{-\pi^2 \varrho_0^2}}{\varrho_0}. \end{cases}$$

Dabei besitzt (31) für jedes Modell Bedeutung, während (32) den Rechnungen von Teil 2 entnommen ist. Für γ erhalten wir

$$\gamma \sim 60,$$

wenn wir berücksichtigen, daß der Abstand a des Protons vom Sauerstoffkern ungefähr 1 ÅE beträgt.

Die folgenden Seiten bis zum abschließenden Ergebnis (40) sollen nun der Auflösung von Gl. (30) gewidmet sein.

Zu diesem Zweck entwickeln wir die gesuchte Funktion nach den Eigenfunktionen des Intervalls, den Legendreschen Polynomen. Dies liegt um so näher, als der differentielle Teil von (30) mit der Differentialgleichung dieser Polynome identisch ist. Wir schreiben also:

$$(33) \quad g(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_{\nu} P_{\nu}(x)$$

und erhalten sofort:

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_0 = \frac{1}{2} \\ -\frac{2m(m+1)}{2m+1} \alpha_m - \Omega \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_{\nu} j_{\nu m} + \Omega k_m \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha_{\nu} j_{0\nu} = 0. \end{array} \right.$$

Dabei wurden folgende Größen eingeführt:

$$(34a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Omega = \frac{w(1)}{\gamma} = \frac{\Theta}{2\gamma t_0}, \\ j_{m n} = \gamma e^{-\gamma} \int_{-1}^{+1} e^{\gamma x} P_n(x) P_m(x) dx, \\ k_m = \int_{-1}^{+1} u(x) P_m(x) dx, \\ k_0 = 1. \end{array} \right.$$

Die anderen k_m sind nur dann von 0 verschieden, wenn das Wasser kristalline Tendenzen zeigt.

Nehmen wir an, die Gl. (34) seien nach den α_{ν} aufgelöst, so ergibt sich die mittlere Lebensdauer τ sofort zu

$$(35) \quad \frac{1}{\tau} = n \cdot 2\pi \int_0^{\pi} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_A \sin \vartheta d\vartheta = \frac{n}{\Theta} \Omega \sum_0^{\infty} \alpha_{\nu} j_{0\nu}.$$

Die Möglichkeit, die Gl. (34) aufzulösen, ist nun aufs engste mit den Eigenschaften der Integrale j_{mn} verknüpft, denen wir uns nun längere Zeit widmen müssen. Wir können dies um so eher tun, als sie keineswegs an das vorliegende Problem geknüpft sind, sondern überall dort von Bedeutung sein sollten, wo es gilt, die Exponentialfunktion in eine Differentialgleichung auf der Kugelschale einzuführen.

Berechnen wir die j_{mn} durch partielle Integration, so wird auf Grund der Symmetrieeigenschaften der P_ν :

$$(36) \quad j_{mn}(\gamma) = \sum_{\nu=0}^{m+n} (-1)^\nu c_\nu^{mn} \gamma^{-\nu} - (-1)^{m+n} e^{-2\gamma} \sum_{\nu=0}^{m+n} c_\nu^{mn} \gamma^{-\nu}.$$

Weil wir es aber hier mit ziemlich großen Werten des Exponenten γ zu tun haben, so kann der zweite Teil meist vernachlässigt werden.

Ziehen wir die Differentialgleichung der Legendreschen Polynome zu Rate, so können die c_ν^{mn} leicht explizit bestimmt werden:

$$(36a) \quad c_\nu^{0n} = \left[\frac{d^\nu}{dx^\nu} P_n(x) \right]_{x=1} = \frac{(n+\nu)!}{(n-\nu)! \nu! 2^\nu}$$

und ebenso

$$(36b) \quad c_\nu^{mn} = \left[\frac{d^\nu}{dx^\nu} (P_m(x) P_n(x)) \right]_{x=1} = \sum_x \binom{\nu}{x} c_x^{0n} c_{\nu-x}^{0m}.$$

Dabei ist der laufende Index x beschränkt auf die Werte, die zugleich den vier Ungleichungen $0 \leq x \leq \nu$, $\nu - m \leq x \leq n$ genügen. Die daraus sich ergebenden Werte von c_ν^{mn} sind alle ganzzahlig.

In der folgenden Tabelle ist nun eine numerische Auswertung der Formel (36) für verschiedene Werte von γ durchgeführt:

Werte von $j_{mn}(\gamma)$ als Funktion von γ , m und n

γ	5	10	20	30	40	50	60	70	80	100
m	n									
0	0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
0	1	0,8001	,9000	,9500	,9667	,9750	,9800	,9833	,9857	,9875
0	2	,5199	,7300	,8575	,9033	,9269	,9412	,9508	,9577	,9630
0	3	,2801	,5350	,7356	,8161	,8592	,8859	,9041	,9174	,9273
0	4	,1277	,3555	,6001	,7129	,7765	,8172	,8453	,8660	,8818
0	5	,0502	,2150	,4656	,6023	,6844	,7388	,7774	,8059	,8281
0	6	,0173	,1189	,3440	,4920	,5882	,6547	,7029	,7394	,7679
0	7	,0053	,0604	,2420	,3890	,4932	,5686	,6249	,6686	,7033
0	8	,0015	,0283	,1623	,2975	,4032	,4841	,5495	,5961	,6361
1	1	,6799	,8200	,9050	,9355	,9512	,9608	,9673	,9718	,9753
1	2	,4881	,6810	,8214	,8763	,9055	,9235	,9358	,9447	,9514
1	3	,2958	,5160	,7104	,7945	,8410	,8703	,8905	,9053	,9166
1	4	,1524	,3572	,5856	,6972	,7621	,8042	,8337	,8555	,8722
1	5	,0680	,2265	,4603	,5925	,6738	,7285	,7676	,7970	,8198
2	2	,4142	,5914	,7535	,8248	,8642	,8892	,9065	,9190	,9286
2	3	,3043	,4765	,6622	,7530	,8057	,8401	,8641	,8818	,8955
2	4	,1896	,3549	,5572	,6670	,7339	,7787	,8107	,8347	,8533
2	5	,1001	,2438	,4489	,5731	,6531	,7084	,7487	,7792	,8032
3	3	,2792	,4165	,5935	,6946	,7556	,7965	,8259	,8478	,8649
3	4	,2165	,3406	,5159	,6236	,6934	,7421	,7775	,8044	,8256
3	5	,1398	,2581	,4300	,5447	,6229	,6791	,7209	,7533	,7790
4	4	,2109	,3088	,4633	,5695	,6429	,6957	,7353	,7658	,7901
4	5	,1693	,2604	,4027	,5080	,5845	,6418	,6855	,7201	,7484
5	5	,1702	,2446	,3666	,4640	,5394	,5978	,6436	,6805	,7106

Die obige Tabelle zeigt sofort, daß es nicht möglich sein wird, alle notwendigen Werte der j_{mn} auf diesem Wege zu bestimmen. Wir müssen deshalb diese Zahlenangaben durch allgemeine Gesetze ergänzen. Das erste der beiden führt die j_{mn} auf die j_{0n} zurück, und dient zur Vereinfachung unserer mathematischen Relationen; es ist nur approximativ gültig. Das zweite gestattet, die Funktion von 2 Variablen $j_{0n}(\gamma)$ auf eine solche einer einzigen zu reduzieren und gilt auf 2 bis 3 Stellen nach dem Komma; es dient uns zur Extrapolation von $j_{0n}(\gamma)$ auf hohe Werte von n und γ .

Fürs erste wollen wir j_{mn} mit j_{0m} und j_{0n} verknüpfen. Schreiben wir die ersten drei Glieder von (36) explizit hin, so ergibt sich daraus:

$$(37) \quad j_{mn} = j_{0m} j_{0n} \left[1 + \frac{n(n+1)m(m+1)}{4\gamma^2} + O(\gamma^{-2}) \right].$$

Da diese Formel den eigentlichen Schlüssel zur Lösung des Gleichungssystems (34) bilden wird, so ist sie wohl einer genaueren Prüfung wert. Diese ist in der folgenden Tabelle $\gamma = 10$ und $\gamma = 50$ durchgeführt worden. An erster Stelle steht das Produkt $j_{0m} \cdot j_{0n}$, an zweiter Stelle der genauere durch (37) definierte Ausdruck, an letzter Stelle endlich der genaue, bereits oben angegebene Wert von j_{mn} :

m	n	$\gamma = 10$		$\gamma = 50$		
		$j_{0m} j_{0n}$	$j_{0m} j_{0n}(1+\dots)$	j_{mn}	$j_{0m} j_{0n}$	$j_{0m} j_{0n}(1+\dots)$
1	1	0,810	0,818	0,8200	0,960	0,961
1	2	,657	,677	,6810	,923	,924
1	3	,481	,510	,5160	,868	,870
1	4	,320	,352	,3572	,802	,804
1	5	,1935	,2225	,2265	,725	,728
2	2	,533	,581	,5914	,886	,889
2	3	,391	,461	,4765	,834	,840
2	4	,2595	,3375	,3549	,769	,779
2	5	,157	,2275	,2438	,696	,708
3	3	,2865	,390	,4165	,785	,796
3	4	,190	,304	,3406	,724	,742
3	5	,115	,2185	,2581	,654	,678
4	4	,1265	,2525	,3088	,668	,695
4	5	,0765	,191	,2604	,604	,641
5	5	,0462	,1502	,2446	,546	,595

Aus dieser Tabelle ist sofort ersichtlich, daß die Übereinstimmung der drei Zahlen für hohe Werte von n und m und niedere Werte von γ schlechter wird. In unseren späteren Untersuchungen werden wir im wesentlichen die Relation $j_{mn} = j_{0m} \cdot j_{0n}$ benutzen, während der Klammerausdruck von (37) zur Abschätzung des Fehlers dienen soll; und für diese Zwecke ist die Formel jedenfalls hinreichend.

Die zweite Aufgabe, die wir durchzuführen haben, ist die, die Berechnung von $j_{0m}(\gamma)$ für hohe Werte von m durchzuführen. Wir gehen dazu aus von der Relation

$$P_n'(1) = \frac{1}{2} n(n+1).$$

Wir begehen nur einen Fehler von der Ordnung $1/n^2$, wenn wir dafür schreiben:

$$P_n'(1) = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Wir erhalten daraus für hinreichend kleine Werte von ε :

$$P_n(1 - \varepsilon) = 1 - \frac{1}{2} \varepsilon \left(n + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Daraus folgt:

$$P_n(1 - \varepsilon) = P_{\beta n + \frac{1}{2}(\beta - 1)} \left(1 - \frac{\varepsilon}{\beta^2} \right).$$

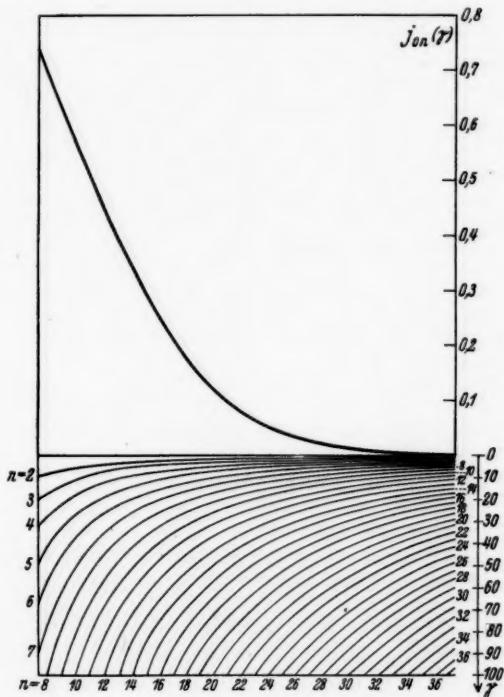


Fig. 10. Tafel der Integrale $j_{\alpha n}(\gamma) = \gamma e^{-\gamma} \int_{-1}^{+1} e^{\gamma x} P_n(x) dx$ als Funktionen von n und γ

Ebenso gilt:

$$e^{-\gamma \varepsilon} = e^{-\beta^2 \gamma} \left[1 - \left(1 - \frac{\varepsilon}{\beta^2} \right) \right].$$

Wir setzen $1 - \varepsilon = x$ und $1 - \frac{\varepsilon}{\beta^2} = y$, multiplizieren die beiden letzten Gleichungen, sowie die Relation

$$dx = \beta^2 dy$$

miteinander und erhalten die in der Umgebung von $x = 1$ gültige Beziehung:

$$e^{-\gamma} P_n(x) e^{\gamma x} dx = e^{-\beta^2 \gamma} P_{\beta n + \frac{1}{2}(\beta - 1)}(y) e^{\beta^2 \gamma y} \beta^2 dy.$$

Integrieren wir beide Seiten dieser Gleichung von -1 bis $+1$, so begiehen wir dabei zwei Fehler. Erstens sind die unteren Grenzen auf beiden Seiten nicht entsprechend gewählt, und zweitens ist die obige Formel über Gültigkeitsbereich hinaus benutzt. Beide Fehler sind aber deshalb belanglos, da der Integrand in jenen Bereichen exponentiell verschwindet und fast der ganze Beitrag zu dem Integralen aus der Umgebung des Punktes $+1$ stammt. Wir erhalten so die für alle Werte von β gültige Beziehung:

$$(38) \quad j_{0,n}(\gamma) = j_0 \frac{1}{\beta n + \frac{1}{2}(\beta - 1)} (\beta^2 \gamma).$$

Diese Formel kann so behandelt werden, daß man $j_{0,n}(\gamma)$ auf eine Funktion von nur einer Variablen reduziert. In Fig. 10 wurde dies graphisch durchgeführt. Der obere Teil des Blattes enthält die Kurve für $j_{0,n}$, wie sie sich ergibt, wenn $\beta^2 \gamma$ konstant gehalten wird. j ist dann nur noch Funktion des Index $s = \beta n = \frac{1}{2}(\beta - 1)$, der natürlich auch gebrochene Werte annehmen kann. Der untere Teil der Figur gestattet, diesen Index s auf den wahren Index n und die Größe γ zurückzuführen. Die gezeichneten Kurven sind die Kurven $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ in der $s-\gamma$ -Ebene.

Die Relation wird am berechneten Material auf etwa zwei Stellen nach dem Komma erhärtet und wird nur für $j > 0,8$ unzulänglich, wie zu erwarten war. Wir können deshalb Fig. 5 zur Extrapolation benutzen. Man sucht zu diesem Zweck zuerst auf der unteren Hälfte der Figur den Wert des Index s für ein gegebenes Paar von Werten n und γ . Von diesem Punkt aus fährt man dann vertikal aufwärts und erhält den zugehörigen Wert von j .

Damit sind die Hilfsmittel geschaffen, um die Gl. (34) nach den a_v aufzulösen. Wir führen dazu eine weitere Unbekannte ein, nämlich:

$$A = \sum_{v=0}^{\infty} a_v j_{0,v}.$$

Weiter werden wir die Summe benötigen:

$$B = - \sum_{0}^{\infty} v(v+1) a_v j_{0,v}.$$

Sie ist zwar ebenfalls eine Unbekannte, kann aber aus dem Schlußresultat bestimmt werden, da sie nur für die Abschätzung des Fehlers von Bedeutung ist.

Weiter führen wir folgende Definitionen ein:

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} J(\gamma) = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{2v+1}{4v(v+1)} j_{0,v}^2, \\ J'(j) = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{2v+1}{2} j_{0,v}^2, \\ K = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{2v+1}{4v(v+1)} k_v j_{0,v}, \\ K' = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{2v+1}{2} k_v j_{0,v}. \end{array} \right.$$

Wir nehmen natürlich an, daß die Konvergenz aller dieser Reihen sicher gestellt ist, was um so eher erlaubt ist, als die beiden ersten Summen nur vom Parameter γ abhängen und explizit ausgewertet werden können. Die beiden anderen aber werden sicher durch diese majorisiert; hier sind ihre Werte als Funktionen von γ :

γ	$J(\gamma)$	$J'(\gamma)$
0	0,000	0,00
5	0,300	1,99
10	0,476	4,49
20	0,647	9,51
30	0,747	14,52
40	0,818	19,46
50	0,873	24,46
60	0,918	29,38
70	0,957	34,44
80	0,991	39,53

Übrigens ist auffallend, daß J' sehr genau durch die Beziehung

$$J'(\gamma) = \frac{1}{2}(\gamma - 1)$$

darstellbar ist. Einen analytischen Beweis dafür zu erbringen, war ich nicht imstande.

Viel schwerer ist es, über K und K' etwas zu sagen. Wir wissen nur, daß K bedeutend kleiner als J und K' bedeutend kleiner als J' ist, und daß sie beide bei Abwesenheit von kristallinen, bzw. polymerisierenden Tendenzen des Wassers verschwinden.

Wir erhalten nun aus (34) und (37)

$$-\frac{2m(m+1)}{2m+1}\alpha_m - \Omega(j_{0m} - k_m)A + \Omega\frac{m(m+1)}{4\gamma^2}j_{0m}B = 0.$$

Dabei soll das letzte Glied nicht mit den beiden anderen als gleichberechtigt betrachtet werden, sondern soll zur Abschätzung des begangenen Fehlers dienen. Wir multiplizieren mit $\frac{2m+1}{2m(m+1)}j_{0m}$ und summieren über alle m von 1 bis ∞ ; endlich addieren wir dazu noch die Relation $\alpha_0 = \frac{1}{2}$ und erhalten

$$A = \frac{1}{2} - 2\Omega(J-K)A + \frac{1}{4\gamma^2}\Omega J' B,$$

$$A = \frac{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{2\gamma^2}\Omega J' B\right)}{1 + 2\Omega(J-K)}.$$

Daraus folgt auf Grund von (35)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\Theta} \cdot n \Omega A = \frac{n\left(1 + \frac{1}{2\gamma^2}\Omega J' B\right)}{4\gamma t_0^* + 4\Theta(J-K)}.$$

Wir wollen diese Formel der Übersichtlichkeit halber in zwei Teile spalten. Erstens erhalten wir als eigentliches Resultat unserer Rechnungen

$$(40) \quad \tau = \frac{4}{n}\gamma t_0^* + \frac{4}{n}(J(\gamma) - K)\Theta.$$

Dabei stellt t_0^* den Minimalwert der Übergangszeit vor (bei $\vartheta = 0$); weiter ist n eine Zahl von der Größenordnung 4, γ die Steilheit, mit der t^* von seinem Minimalwert aus ansteigt [Formel (31)], Θ die Relaxationszeit der Drehung, J eine numerische Funktion von γ , deren Werte auf dem vorigen Blatt verzeichnet sind, und endlich ist K eine ziemlich schlecht bekannte Größe, von der wir nur wissen, daß sie verschwindet, wenn weder kristalline noch polymerisierende Tendenzen im Wasser vorhanden sind; immerhin ist sie sehr wahrscheinlich bedeutend kleiner als J .

Der zweite Teil unserer aufgespaltenen Formel liefert uns eine Abschätzung des Fehlers, mit dem Formel (40) behaftet ist. Wir bestimmen dazu B aus den bisherigen Resultaten:

$$B = \frac{\Theta}{n \tau} (J' - K').$$

Daraus folgt nach einigen Umformungen

$$(41) \quad \frac{A\tau}{\tau} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{64} \frac{\Theta}{\gamma t_0^*}}.$$

Es geht aus den Abschätzungen des fünften Teiles hervor, daß γt_0^* nicht sehr stark von der Wahl der verschiedenen Parameter abhängt; wir wollen hier die von S. 586 benutzen. Θ ist auf S. 582 zu finden. Vermittels Θ wird auch der Fehler (41) eine Funktion der Temperatur. Wir erhalten dafür in Prozent:

Temp.	0°	18°	25°	50°	75°	100°	125°	156°
H_3O^+ . . .	10,2	6,1	5,3	3,1	2,2	1,6	1,1	0,8
OH^- . . .	29,0	18,5	16,7	10,4	7,4	5,4	3,9	2,9

Berücksichtigt man außerdem, daß τ in der Schlußformel als Summand neben Θ auftritt, so wird der Fehler noch halbiert und kann höchstens in der Umgebung des Gefrierpunktes eine Rolle spielen.

Nach diesen langwierigen mathematischen Untersuchungen können wir nun endlich daran gehen, das erhaltene Resultat vom physikalischen Gesichtspunkt aus zu diskutieren. Das wesentliche Merkmal von (40) ist, daß sich die mittlere Lebensdauer additiv aus zwei Anteilen zusammensetzt, einem Anteil, der der Übergangszeit des Protons, und einem Anteil, der der Relaxationszeit der Drehung des Ions proportional ist. Dieses Resultat ist sehr anschaulich nahezubringen. Die mittlere Lebensdauer ist die Zeit, die von der Aufnahme bis zur Abgabe des Protons (bzw. Lochs) durch das Ion verstreicht. Diese Zeit wird von unserem Proton auf zwei Arten

verbracht; während des größeren Teiles irrt es infolge der Temperaturbewegung des Ions auf der Kugeloberfläche hin und her; ein kleinerer Bruchteil der Zeit aber wird benötigt, um durch die Potentialsschwelle zu einer Nachbarmolekel zu dringen. Die beiden additiven Glieder der Formel entsprechen diesen beiden Zeitanteilen vollkommen. Diese Gestalt des Ausdruckes zeigt auch deutlich, daß die beiden betrachteten Prozesse als gleichberechtigt zu betrachten sind, wobei allerdings der langsamere Prozeß, d. h. die Drehung des Ions, den größeren Einfluß auf τ ausübt. Interessant ist übrigens auch die Art, wie die Kristallstruktur in die Formel eingeht. Sie ist nämlich nicht imstande, die mittlere Übergangszeit zu verkürzen, sondern sie wirkt ausschließlich auf den Zeitanteil, der zur Drehung des Ions benötigt wird. Es sei immerhin erwähnt, daß eine Kristallstruktur, die sich nicht nur auf die Moleküle, sondern auch auf die darin eingebetteten Ionen bezieht, genau so in (40) eingeht, wie die Zahl n , und somit beide Anteile reduziert. Aus diesem Grunde wurde sie auch nicht in die Rechnung eingeführt.

Mit Formel (40) sind nun alle notwendigen Rechnungen durchgeführt, und wir können an die Diskussion des Ergebnisses gehen.

5. Teil:

Diskussion des Ergebnisses

Die rechnerische Verfolgung der im ersten Teil entwickelten Vorstellungen hat durch die beiden Gl. (27) und (40) ihren Abschluß gefunden. Gl. (27) ist schon von Hückel auf Grund der Debyeschen Vorstellungen aufgestellt und ist von uns bestätigt worden; sie enthält keinerlei Hypothese über die Art der Protonensprünge. Die Gl. (40) ist das wesentliche Resultat der vorliegenden Arbeit und wurde durch eine Kombination von Debye-Hückel mit einer quantenmechanischen Untersuchung der Übergänge gewonnen. Es stellt sich nun die Frage, ob wir mit dem Experiment im Einklang sind.

Wir wollen diesen Vergleich in zwei Etappen durchführen. Wir haben mehrere Male festgestellt, daß gerade numerische Koeffizienten die größten Schwierigkeiten machen, während funktionelle Zusammenhänge viel einfacher zu durchschauen sind. Wir wollen diese Stufenfolge auch bei der Prüfung des Ergebnisses einhalten, d. h. zuerst seine Temperaturabhängigkeit, und erst nachher seine numerische Größe untersuchen.

Um über die Temperaturabhängigkeit etwas aussagen zu können, wollen wir eine generelle Hypothese an die Spitze stellen. Wir wollen annehmen, daß alle Größen, die sich auf die innere Struktur

des Wassers beziehen, so langsam sich ändern, daß sie als temperaturunabhängig betrachtet werden können. Die einzige Ausnahme davon ist der Ionenradius, der dieselben Werte wie beim Na^+ besitzen soll; immerhin ist auch diese Änderung nicht sehr groß (vgl. Fig. 1). Wir betrachten damit die Flüssigkeit vor allem als eine in sich geschlossene Phase und nicht als eine Art verschmierten Überganges vom Kristall zum Gas. *Folgende Größen* sind somit als temperaturunabhängig zu betrachten: d , m , λ , ϱ_0 , n , γ , K , K' und a , sofern es nicht den Ionenradius, sondern den Abstand des Protons vom Sauerstoffkern bedeutet. Als temperaturabhängige Größen verbleiben einzig: A_{H} , A_{OH} , A_{Na} , T , D , Θ , τ .

Ziehen wir in (27) und (40) alle Konstanten zusammen, so schreiben sie sich in der einfachen Form

$$\frac{D+2}{T(A_{\text{H}} - A_{\text{Na}})} = C^*(\tau + \Theta), \\ \tau = C_1 + C_2 \Theta.$$

Bezeichnen wir weiter mit C_1 , C_2 , C'_1 , C'_2 vier positive, temperaturunabhängige Größen, so ergeben sich für die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten die Relationen:

$$(42) \quad \begin{cases} \frac{D+2}{T(A_{\text{H}} - A_{\text{Na}})} = C_1 + C_2 \Theta, \\ \frac{D+2}{T(A_{\text{OH}} - A_{\text{Na}})} = C'_1 + C'_2 \Theta. \end{cases}$$

Um dies mit der Erfahrung zu vergleichen, wollen wir vorerst die benutzten Zahlen angeben¹⁾.

Temp. in °	T	$\eta \cdot 10^4$	D	$a \cdot 10^8$	$\Theta \cdot 10^{12}$	A_{Na}	A_{H}	A_{OH}
0	273	178,9	88,2	1,760	65,5	26	222	105
18	291	105,9	81,3	1,775	37,3	44	314	172
25	298	89,4	78,8	1,800	31,95	51	350	192
50	323	54,97	70,6	1,815	18,65	82	465	284
75	348	37,94	63,7	1,860	12,86	116	565	360
100	373	28,21	57,9	1,875	9,13	155	644	439
128	401	21,48	52,1	1,880	6,52	203	722	525
156	429	17,78	47,1	1,850	4,80	249	777	592

In Übereinstimmung mit Hückel wurden (außer in einem Falle) nicht die von Ulich, sondern die älteren, von Johnston ange-

1) Für numerische Daten vgl. z. B. F. Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. **13**. S. 1015. 1907; J. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**. S. 1015. 1909; H. Ulich, Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. **18**, Heft 10.

gegebenen Daten benutzt, da diese als Funktion der Temperatur besonders dicht liegen. Auch die Werte von D und η wurden wie dort gewählt; nur wurde auf jederlei Ausgleichung bei der Berechnung von a und Θ verzichtet, um die geringe Genauigkeit der experimentellen Daten nicht zu verschleieren.

Die Prüfung von (42) an Hand dieses Zahlenmaterials ist in Fig. 11 durchgeführt. Als Abszisse ist an Stelle der Temperatur die Relaxationszeit der Drehung Θ aufgetragen (die Temperaturskala,

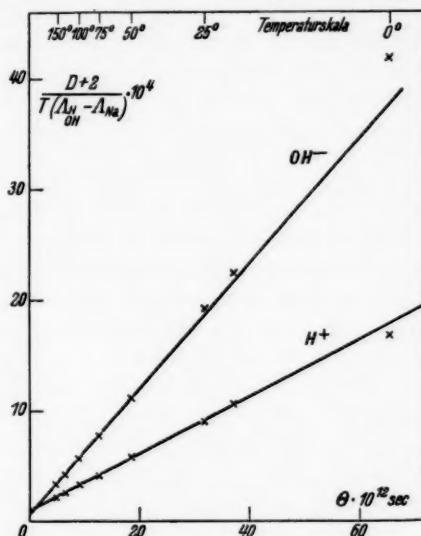


Fig. 11. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von H^+ und OH^- (Vergleich von Theorie und Experiment)

die daraus resultiert, ist am oberen Ende der Figur zu finden), als Ordinate der ganze Ausdruck

$$\frac{D+2}{T(\frac{A_{\text{H}} - A_{\text{Na}}}{\text{OH}})}.$$

Er muß nach der Theorie mit Θ linear ansteigen und einen positiven Achsenabschnitt besitzen. Dieses Gesetz ist mit sehr großer Genauigkeit erfüllt. Wir erhalten aus den experimentellen Daten für die Steilheit der Geraden folgende Werte:

$$C_2 = (0,258 \pm 0,0085) \cdot 10^8$$

$$C'_2 = (0,562 \pm 0,0155) \cdot 10^8.$$

Dabei wurde im zweiten Falle der Wert bei 0° ausgeschlossen. Für den Achsenabschnitt ergibt sich

$$C_1 = (0,94 \pm 0,034) \cdot 10^{-4}$$

$$C'_1 = (0,57 \pm 0,033) \cdot 10^{-4}.$$

Dabei mußte im ersten Falle der Wert bei 0° , im zweiten aber die von 0° , 18° , 25° ausgeschlossen werden. Diese letzte Abweichung, die sich für das OH^- -ion bei tiefen Temperaturen ergibt, ist allerdings schon so groß, daß sie nicht mehr innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Immerhin handelt es sich dabei noch lange nicht um einen wirklich eklatanten Widerspruch.

Leider kann das Gesetz für sich allein nicht zur Extrapolation auf höhere Temperaturen dienen, da in dieser Gegend weder D , noch η bekannt sind. Es sei nur erwähnt, daß alle Extrapolationsversuche ergaben, daß die anomale Beweglichkeit schon in der Gegend von 200° zurückgeht, so daß sich die beiden Ionen in ihrem Verhalten den andern Ionen mehr und mehr nähern müssen. Immerhin sind die Verhältnisse bei diesen Temperaturen noch so ungeklärt, daß man sich vor allzu genauen Prophesieungen hüten sollte.

Dieses gute Resultat muß uns ermutigen, auch den zweiten, heikleren Schritt zu tun, d. h. aus den beiden experimentellen Zahlen C_1 und C_2 , bzw. C'_1 und C'_2 numerische Rückschlüsse auf unsere Modellparameter zu ziehen. Es müssen unter ihnen zwei Relationen bestehen, und wir wollen untersuchen, ob diese Relationen vernünftigerweise erfüllt werden können.

Die beiden Relationen ergeben sich aus der Identität

$$(43) \quad \frac{1800 \cdot k}{f \cdot d_1 m} \left[\frac{4}{n} \gamma t_*^* + \left(1 + \frac{4}{n} (J - K) \right) \Theta \right] \equiv C_1 + C_2 \Theta.$$

Die erste heißt

$$44 \text{ a}) \quad \frac{C_1}{\frac{4}{n} \gamma t_*^*} = \frac{C_2}{1 + \frac{4}{n} (J - K)} = \frac{1}{C}$$

oder

$$\gamma t_*^* = \frac{C_1}{C_2} \left[\frac{n}{4} + J(\gamma) - K \right].$$

Die zweite kann geschrieben werden

$$(44 \text{ b}) \quad m = \frac{1800 \cdot k}{f \cdot d} C.$$

Wir wollen zuerst eine Gesamtheit von Werten suchen, welche diese 2 Gleichungen befriedigt, und von da aus weiter schließen.

Setzen wir

$$\begin{aligned}n &= 4, \\K &= 0, \\v &= 3000 \text{ d. h. } \lambda = 515,1 \text{ erg}^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-1}, \\d &= 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm},\end{aligned}$$

dann wird

für H_3O^+	für OH^-
$\gamma = 60,3$	$\gamma = 56,2,$
$t_0^* = 0,116 \cdot 10^{-12}$	$t_0^* = 0,0342 \cdot 10^{-12},$
$\varrho_0 = 0,170 \text{ \AA E}$	$\varrho_0 = 0,127 \text{ \AA E},$
$C = 7,44 \cdot 10^{-8}$	$C = 3,34 \cdot 10^{-8},$
$m = 6,80 \cdot 10^{-18}$	$m = 3,05 \cdot 10^{-18}.$

Dieses Resultat darf keineswegs als befriedigend angesprochen werden. Erstens ergibt sich der Wert von ϱ_0 als viel kleiner als man erwarten sollte; denn bei einer Abschätzung müßte man vom Abstand zweier Wassermolekülen ausgehen, 2 mal den Abstand des Protons vom Sauerstoffkern davon abziehen und dann durch 2 dividieren. Das würde liefern

$$\varrho_0 = \frac{1}{2} \cdot 2,8 - 1 = 0,4 \text{ \AA E}.$$

Man muß allerdings zugeben, daß in der Umgebung des Ions solche Abstände kleiner sein werden, und daß ϱ_0 ein effektiver Mittelwert ist, bei dem kleinere Werte ein viel größeres Gewicht besitzen, aber auch so ist der Unterschied noch reichlich groß.

Weiter sind die Werte der beiden elektrischen Momente viel zu groß; denn das Dipolmoment des Wassers beträgt nur $1,8 \cdot 10^{-18}$. Nun wird allerdings auf Grund der geringeren Stabilität der Ionen auch ihr Moment größer sein, aber derartig riesige Beiträge sind in der Molekularphysik nicht bekannt und können deshalb nicht richtig sein.

Vor allem aber muß man gegen die obigen Werte einwenden, daß der Unterschied zwischen H_3O^+ und OH^- , der in den experimentellen Daten zum Ausdruck kommt, durch die erhaltenen Zahlen nicht erklärt wird, da wir die auftretenden Unterschiede nicht verstehen können.

Es soll im folgenden ein solcher Erklärungsversuch gegeben werden, der zwar die Tatsachen besser deutet, aber sich keineswegs als einzige möglich aufdrängt. Das Ion H_3O^+ mit seinen drei Protonen macht es benachbarten Wassermolekülen leichter sich anzuhängen, als das OH^- -ion. Deshalb ist es auch stärker hydratisiert und der

Abstand a des springenden Protons vom Ionenmittelpunkt wird größer als 1 AE. Wenn wir für die effektive Transportstrecke d den sehr nahe liegenden Wert

$$d = 2(a + \rho_0)$$

einsetzen, so wird auch d entsprechend größer.

Weiter wächst mit a auch die Möglichkeit der Protonen, zu benachbarten Wassermolekülen zu springen, da ihre Zahl größer ist, und wir setzen deshalb auch für das n des Hydroxoniumions einen größeren Wert; andererseits sollen die molekularen Größen bei dieser Abschätzung beide Male dieselben sein. Wir schreiben

$$\nu = 2500 \text{ d. h. } \lambda = 428$$

$$\rho_0 = 0,15 \text{ ÅE}$$

$$t_o^* = 0,055 \cdot 10^{-12}$$

$$m = 2,5 \cdot 10^{-18}$$

$$K = \frac{1}{2} \cdot J.$$

Wir setzen weiter

für H_3O^+

$$a = 2,00 \text{ ÅE}$$

$$n = 10$$

für HO^-

$$a = 0,95 \text{ ÅE}$$

$$n = 8$$

Daraus folgt

$$C = 4,2 \cdot 10^{-18}$$

$$C = 2,15 \cdot 10^{-8}$$

$$\gamma = 172$$

$$\gamma = 44,5$$

$$J(\gamma) \sim 1,25$$

$$J(\gamma) = 0,85$$

Es ergeben sich daraus für unsere experimentellen Konstanten folgende Werte:

$$C' = 0,90 \cdot 10^{-4}$$

$$C'_1 = 0,57 \cdot 10^{-4}$$

$$C_2 = 0,295 \cdot 10^8$$

$$C'_2 = 0,56 \cdot 10^8,$$

was mit den tatsächlich gefundenen Werten in befriedigender Übereinstimmung steht.

Obwohl die gegen die erste Abschätzung erhobenen Bedenken zum Teil beseitigt wurden, so stehen die erhaltenen Zahlen natürlich doch in der Luft, und die Tatsache bleibt nach wie vor bestehen, daß eine völlig zwanglose Wahl der auftretenden Parameter dem Experiment nicht gerecht wird. So bleiben z. B. die kleinen Werte von ρ_0 immer noch unverständlich, und auch bei der Wahl von n wurde etwas hoch gegriffen. Auch ist nicht einzusehen, warum die beiden Ionen denselben Ionenradius haben sollen, wenn ihre Dimensionen so verschieden sind.

Wir können dieses Ergebnis dahin zusammenfassen, daß, im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit, der Erfolg der vorliegenden

Theorie auf numerischem Gebiete kein vollständiger mehr ist; denn die Zuordnung von numerischen Werten an die Modellparameter kann nicht als völlig zwanglos betrachtet werden.

6. Teil

Das schwere Wasserstoffion

Seit der Separation der beiden Wasserstoffisotope durch Lewis besteht die Möglichkeit, ein Problem von der Art des vorliegenden von einer ganz neuen Seite aus zu beleuchten.

G. N. Lewis hat nämlich vor 2 Jahren sowohl die Viskosität des schweren Wassers, als auch einige Leitfähigkeiten von Elektrolytlösungen bestimmt¹⁾. Nach dem Stokesschen Gesetz in seiner durch die Waldensche Regel²⁾ verschärften Form müssen die Beweglichkeiten in den beiden Wasserarten den zugehörigen Viskositäten umgekehrt proportional sein. Diese Relation ist tatsächlich für das Kalium- und das Chlorion mit einer Genauigkeit von 5% erfüllt. Auch hier entfernt sich das Hydroxoniumion stärker vom Idealfall der primitiven Theorie. Bei 18° ergibt sich nämlich aus den Lewisschen Arbeiten

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = 1,256$$
$$\frac{A_H}{A_D} = 1,476.$$

Die Abweichung beträgt also 18%.

Genau wie bei der Temperaturabhängigkeit erhielt Fowler auch hier ein anomales Verhalten im Sinne des experimentellen Befundes. Aber genau wie dort erhielt er ein viel zu extremes Resultat. Es ergab sich nämlich aus seiner Theorie, daß das obige Verhältnis den Wert 5 besitzen sollte. Es ist deshalb von Interesse, die Konsequenzen der Theorie in ihrer vorliegenden Fassung zu untersuchen.

Die Fowlersche Theorie kann ja im wesentlichen als eine Approximation an die Wirklichkeit betrachtet werden, die für hohe Temperaturen giltig ist, wenn $C_1 > C_2 \Theta$ [vgl. Gl. (42) und (43)]. In diesem Falle liefert auch die vorliegende Theorie einen Faktor derselben Größenordnung, gerade wie die Abnahme mit der Temperatur dann beiden Theorien gemeinsam ist. Bei unseren Temperaturen

1) G. N. Lewis u. R. T. Macdonald, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, S. 4730, 1933; G. N. Lewis u. T. C. Doody, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, S. 3504, 1933.

2) Über die Bedeutung dieser Regel vgl. H. Ulich, a. a. O. S. 12.

gilt aber umgekehrt $C_1 \ll C_2 \Theta$; in diesem Falle wird der Drehungsvorgang entscheidend.

Die genaue Rechnung wird durch den Isotopencharakter des schweren Wasserstoffs ermöglicht. Wir dürfen daraus schließen, daß der statische Aufbau des schweren Wassers derselbe ist wie der des gewöhnlichen, und daß der Unterschied nur darin besteht, daß die Moleküle infolge ihres größeren Gewichts schwerfälliger sind. Diese Auffassung ist nicht völlig aus der Luft gegriffen; sie spiegelt sich wieder in der fast identischen Dielektrizitätskonstanten der beiden Wasserarten, sie findet sich in ihrem identischen Molvolumen¹⁾, sie ergibt sich auch aus der Tatsache, daß ihre beiden Valenzschwingungen fast genau im Verhältnis $1:\sqrt{2}$ stehen, da dies auf dasselbe intramolekulare Feld schließen läßt²⁾; kurz, die beiden Wasserarten unterscheiden sich wesentlich nur in ihren dynamischen Eigenschaften. Wir brauchen also nur zwei Größen unserer Formeln zu ändern, die Schrödingerkonstante der springenden Partikel und die Viskosität der Flüssigkeit.

Wir benützen die zweite Abschätzung des 5. Teils. Die Änderung der Schrödingerkonstanten wirkt auf Grund von (43) auf γ und t_0^* ein, d. h. auf die Konstante ϱ_1 . Eine kurze Rechnung zeigt, daß wir für t^* auch hier die Fig. 4 brauchen können, wenn wir nur den neuen Wert von ν , $\nu_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \nu_1$ nehmen, und den Wert von t^* anstatt bei ϱ bei $\sqrt{2} \cdot \varrho$ aufsuchen. Es ergibt sich dann

$$t_0^* = 0,158 \cdot 10^{-12}.$$

Zusammen mit den neuen Wert von γ ergibt sich daraus:

$$C_1 = 3,82 \cdot 10^{-4}.$$

Gegenüber dem Wert beim Hydroxoniumion

$$C_1 = 0,94 \cdot 10^{-4}$$

bedeutet das eine Multiplikation mit einem Faktor 4, ganz im Fowlerschen Sinne.

Die für die Beweglichkeit wesentlichen Größen aber bleiben sich viel ähnlicher. Sowohl die normale Beweglichkeit A_{Na} als auch die Relaxationszeit der Drehung Θ ändern sich nur um einen Faktor

1) Eine Zusammenstellung solcher Daten ist von Farkas durchgeführt worden. Auch ein Literaturverzeichnis ist dort zu finden. L. Farkas, Naturwissensch. **22**, S. 614, 640 u. 658. 1934.

2) K. Clusius u. E. Bartholomé, Ztschr. f. Elektrochem. **40**, S. 529. 1934.

η_2/η_1 und C_2 bleibt überhaupt praktisch dasselbe, wenn wir von der geringen Änderung von J absehen. Auch D soll der Einfachheit halber gleich gehalten werden, da der Unterschied nur 2% beträgt. Die Tabelle der S. 582 wird dann wie folgt modifiziert:

Temp. in °	η_2/η_1	$\Theta \cdot 10^{12}$	A_{Na}
0	1,332	87,3	19,5
18	1,256	49,7	34,5
25	1,232	42,6	41,5
50	1,146	24,8	71,5

Diese Tabelle gestattet sofort die Berechnung der anomalen Beweglichkeit; addieren wir die normale dazu, so erhalten wir

Temp. in °	A_H	A_D	A_H/A_D
0	211	145	1,46
18	315	207	1,52
25	346	224	1,54
50	472	292	1,62

Die Übereinstimmung mit der experimentellen Zahl 1,476 bei 18° lässt nichts zu wünschen übrig; ob auch die Zunahme dieser Größe mit der Temperatur vom Experiment bestätigt wird, kann zur Stunde noch nicht entschieden werden. Aber auch so bleibt die Beweglichkeit des schweren Wasserstoffions eine sehr erfreuliche Stütze für das gesamte theoretische Gebäude.

Die vorliegende Arbeit hat vor allem für den Temperaturverlauf der Beweglichkeiten des Hydroxonium- und Hydroxylions eine präzise Deutung gegeben; in der Zuordnung von numerischen Werten an die auftretenden Modellparameter ergeben sich allerdings zum Teil unerwartete Zahlen; sobald man aber diese annimmt, erhält man auch die Beweglichkeit des Deuteroniumions D_3O^+ in schwerem Wasser mit großer Genauigkeit. Doch kann die Theorie schon deshalb keine endgültige sein, weil sie auf der ebenfalls provisorischen Theorie der elektrischen Polarisation von Debye fußt; hat doch der Autor selbst ihre Revisionsbedürftigkeit in einem sehr einschneidenden Punkte dargelegt¹⁾. Das Experiment wird also zweifellos bald Schwächen entdecken. Als erstes wird man da wohl an Messungen bei höheren Temperaturen denken, obwohl hier zum Teil auch D und η bestimmt werden müssen; auf jeden Fall sollte die Ausdehnung auf 150° beim schweren Isotop möglich sein. Demgegenüber treten schon Hoch-

1) P. Debye, Phys. Ztschr. **36**, S. 193. 1935.

frequenzmessungen an Bedeutung zurück, und aus dem Wieneffekt kann man vollends keine Schlüsse ziehen wegen der großen Zahl der vernachlässigten Glieder in F^2 . Auch der anormal hohe Diffusionskoeffizient zwischen schwerem und leichtem Wasser, der scheinbar beobachtet wurde¹⁾, gehört nicht hierher, da unsere Theorie wesentlich auf dem „symmetrischen Übergang“ fußt, während diese Erscheinung viel eher mit der Leitfähigkeit in Zusammenhang zu bringen wäre. — Neben diesen physikalischen Dingen wird hoffentlich auch die mathematische Behandlung der Integrale

$$\int_{-1}^{+1} e^{yx} P_n(x) P_m(x) dx$$

einige Interessenten finden.

Zum Schluß sei an dieser Stelle vor allem Prof. R. H. Fowler für die Anregung zur Arbeit und wertvolle Mithilfe gedankt. Weitere freundliche Winke verdanke ich den Herren Dr. H. M. Taylor und A. H. Wilson, Dr. M. R. Peierls, Prof. E. C. G. Stückelberg und Prof. H. Erlenmeyer. Endlich möchte ich Prof. W. Matthies danken für das rege Interesse, mit dem er die Vollendung der Arbeit gefördert hat.

1) W. J. C. Orr u. D. W. Thomson, *Nature* **134**, S. 776. 1934.

Basel.

(Eingegangen 22. August 1935)

Dynamische Theorie der Kristalloptik¹⁾**Von Gert Molière**

Es wird gezeigt, daß die von M. v. Laue für die Röntgenoptik entwickelten Methoden, auf die Langwellenoptik angewandt, sowohl Doppelbrechung wie optische Drehung (Aktivität) ergeben. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit denen der Born-Ewaldschen Gittertheorie.

I.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, die Methoden, die M. v. Laue²⁾ in seiner dynamischen Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen entwickelt hat, auf das Gebiet der Langwellenoptik anzuwenden.

In der Kristalloptik hat man — wie stets, wenn es sich um Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischem Feld handelt — von zwei getrennten Ansätzen auszugehen, nämlich einem

Ansatz 1 darüber, wie die Materie durch das Feld, und einem
Ansatz 2 darüber, wie das Feld durch die Materie beeinflußt wird.

In den bisherigen Theorien³⁾ wurde das optische Verhalten der Kristalle durch die Annahme diskreter elektrischer Dipole beschrieben, wobei sich durch Summierung über die einzelnen Dipolmomente die makroskopische Polarisation ergab. Im Gegensatz dazu wird nach der v. Laueschen Theorie jedem einzelnen Volumenelement des Kristalls ein Dipolmoment zugeschrieben, d. h., es wird bereits in der mikroskopischen Beschreibung des Kristalls eine kontinuierliche Polarisation \mathfrak{P} eingeführt, und der Ansatz 2 besteht einfach in der Anwendung der Maxwellschen Gleichungen

$$1) \quad \begin{cases} \text{rot } \mathfrak{H} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{D}}; & \text{div } \mathfrak{D} = 0; \\ \text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}; & \text{div } \mathfrak{H} = 0, \end{cases}$$

wobei analog zur makroskopischen Elektrodynamik $\mathfrak{E} + \mathfrak{P} = \mathfrak{D}$ ⁴⁾ gesetzt ist. (Von magnetischen Wirkungen wird wie üblich ab-

1) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin.

2) M. v. Laue, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **10**, S. 133. 1931.

3) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**, S. 1, 117. 1916; M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Berlin 1923. (Dynamik der Kristallgitter. Berlin u. Leipzig 1915.) M. Born u. Göppert-Mayer, Handb. d. Phys. Bd. 24/2, S. 623. 1933.

4) Wir benutzen das Lorentzsche Maßsystem.

gesehen.) Dieser Ansatz ist dadurch gerechtfertigt, daß die Streuung von Licht an Atomen durch die Hypothese der Schrödingerschen Ladungswolken erfahrungsgemäß richtig wiedergegeben wird, solange es sich um kohärente Streuung handelt.

Es fehlt nunmehr noch der Ansatz 1, d. h. eine Angabe darüber, in welcher Weise die Polarisation \mathfrak{P} von der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} abhängt. Die einfachste Annahme hierüber ist die, daß die Polarisation \mathfrak{P} an einer Stelle des Kristalls nur von der Feldstärke \mathfrak{E} an dieser selben Stelle abhängt; d. h., wir beschreiben den Kristall durch eine Suszeptibilität χ gemäß der Gleichung $\mathfrak{P} = \chi \cdot \mathfrak{E}$; rechnerisch hat es sich als bequem erwiesen, von der äquivalenten Gleichung

$$(2) \quad \mathfrak{P} = \psi \cdot \mathfrak{D}$$

auszugehen, wobei $\psi = (1 + \chi)^{-1} \cdot \chi$ ist. (1) und (2) sind die Ausgangsgleichungen der v. Laueschen Theorie.

Die Größe ψ (bzw. χ) ist im allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe und, da es sich um Kristalle handelt, eine dreifach periodische Funktion des Raumes. Da es sich ferner um monochromatische Lichtwellen handeln soll, (für die wir wie üblich die komplexe Schreibweise benutzen), wird ψ eine Funktion der Frequenz und im allgemeinen komplex sein (d. h. wir lassen zu, daß Phasenverschiebungen zwischen \mathfrak{P} und \mathfrak{D} stattfinden).

Solange man die Dämpfung vernachlässigt, kann jedoch ψ nicht ganz beliebig gewählt werden; es ergibt sich vielmehr als eine Folge des Satzes von der Erhaltung der Energie, daß $\psi = \psi^+$ (d. h. $\psi_{xy} = \psi_{yx}^*$) ein Hermitescher Tensor sein muß. Aus dem Energiesatz folgt nämlich, daß die Arbeit, die während einer zeitlichen Periode $1/\nu$ geleistet wird, verschwinden muß. Die Arbeit, die während der Zeit dt an einem Volumenelement $d\tau$ geleistet wird, ist

$$dA = d\tau \cdot \frac{1}{2} (\mathfrak{E} + \mathfrak{E}^*) d\mathfrak{P} = d\tau \cdot \frac{1}{2} (\mathfrak{E} + \mathfrak{E}^*) \dot{\mathfrak{P}} dt.$$

(Immer, wenn ein Produkt von zwei Feldgrößen auftritt, muß für die eine von beiden der Realteil eingesetzt werden!) Da nach der Zeit integriert werden soll, spalten wir die Zeitfaktoren ab:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}' e^{j\nu t},$$

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}' e^{j\nu t},$$

$$\dot{\mathfrak{P}} = j\nu \mathfrak{P}' e^{j\nu t},$$

wobei $j = 2\pi i$. Damit wird

$$dA = d\tau \frac{1}{2} j\nu \left[(\mathfrak{E}', \mathfrak{P}') e^{2j\nu t} + (\mathfrak{E}'^*, \mathfrak{P}') \right] dt.$$

Die Arbeit, die während einer zeitlichen Periode $1/\nu$ geleistet wird, ist also

$$A = d\tau \frac{1}{2} j\nu \left[\frac{1}{2j\nu} (\mathfrak{E}, \mathfrak{P}) e^{2j\nu t} + (\mathfrak{E}^*, \mathfrak{P}) \cdot t \right]_{t=0}^t = \frac{1}{\nu},$$

$$A = d\tau \pi i (\mathfrak{E}^*, \mathfrak{P}) = d\tau \cdot \pi i (\mathfrak{E}^*, \mathfrak{P}).$$

Diese Arbeit muß verschwinden, das heißt also, der Realteil dieses Ausdrucks muß verschwinden. Es muß also $(\mathfrak{E}^*, \mathfrak{P})$ reell sein:

$$(\mathfrak{E}^*, \mathfrak{P}) = (\mathfrak{D}^*, \mathfrak{P}) - (\mathfrak{P}^*, \mathfrak{P}) = \text{reell};$$

also

$$(\mathfrak{D}^*, \mathfrak{P}) = (\mathfrak{D}^*, \psi \mathfrak{D}) = \sum_{xy} \mathfrak{D}_x^* \psi_{xy} \mathfrak{D}_y = \text{reell}.$$

Daraus folgt aber, daß $\psi_{xy} = \psi_{yx}^*$ oder $\psi = \psi^+$ ein Hermitescher Tensor sein muß.

Es sollen später die Ergebnisse außer an dem allgemeinsten Fall $\psi = \psi^+$ an zwei vereinfachten Fällen diskutiert werden; insgesamt sollen folgende drei Fälle betrachtet werden:

Der allgemeinste Fall: a) $\psi = \psi^+ = \text{Hermitescher Tensor}$;
und die vereinfachten Fälle: b) $\psi = \text{reell symmetrischer Tensor}$;
c) $\psi = \text{Skalar (und damit auch reell)}$.

Der Fall b) ist deshalb von Interesse, weil in allen bisherigen (gittertheoretischen) Arbeiten die Polarisierbarkeit des einzelnen Atoms stets als reell betrachtet wurde, obwohl dieselbe nach der Quantenmechanik ein komplexer (Hermitescher) Tensor sein kann. — Die größte Vereinfachung: $\psi = \text{Skalar}$ (Fall c) entspricht der Annahme, daß die Atome (oder Ionen), aus denen das Kristallgitter aufgebaut ist, alle im Grundzustand sind, und daß ihre Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. — Übrigens wird sich herausstellen, daß die Annahme einer komplexen Funktion ψ (Fall a) anschaulich bedeutet, daß bereits dem einzelnen Volumenelement des Kristalls die Eigenschaft der optischen Drehung zugeschrieben wird, während bei reellem ψ diese Eigenschaft allein aus der Kristallstruktur folgt.

Der Fall a) (komplexes ψ) entspricht streng genommen nicht dem Ansatz (2): $\mathfrak{P} = \psi \cdot \mathfrak{D}$, sondern dem Ansatz

$$(2') \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{P} = \psi^{(1)} \cdot \mathfrak{D} + \psi^{(2)} \cdot \dot{\mathfrak{D}} \\ \text{mit reelem } \psi^{(1)} \text{ und } \psi^{(2)}. \end{array} \right.$$

Wegen $\mathfrak{D} = \mathfrak{D}' e^{j\nu t}$ wird $\dot{\mathfrak{D}} = j\nu \cdot \mathfrak{D}$. Damit wird aus (2'):

$$\mathfrak{P} = (\psi^{(1)} + j\nu \cdot \psi^{(2)}) \cdot \mathfrak{D}.$$

Setzt man $\psi = \psi^{(1)} + j\mathbf{v} \cdot \psi^{(2)}$, so kommt man zur Gl. (2). Diese Zusammenfassung ist nur durch die komplexe Schreibweise möglich.— Diese Überlegung zeigt, daß der imaginäre Anteil von ψ mit $\mathbf{v} \rightarrow 0$ verschwindet.

II.

Die Ausgangsgleichungen der v. Laueschen Theorie sind die Gl. (2)

$$\mathfrak{P} = \psi \cdot \mathfrak{D}$$

und die Maxwellschen Gl. (1), aus denen durch Elimination von \mathfrak{E} und \mathfrak{H} folgt:

$$(3) \quad \left(\mathcal{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathfrak{D} = (\mathcal{A} - \text{grad div}) \mathfrak{P}$$

und

$$(4) \quad \text{div } \mathfrak{D} = 0$$

Die Größe ψ in Gl. (2) ist eine dreifach periodische Raumfunktion und läßt sich als dreifache Fourierreihe schreiben:

$$(5) \quad \psi(\mathbf{r}) = \sum_m \psi_m e^{-j b_m \cdot \mathbf{r}} \quad (j = 2\pi i).$$

Dabei steht abkürzend m für drei Indizes m_1 , m_2 und m_3 , sowie b_m für $b_1 m_1 + b_2 m_2 + b_3 m_3$, wobei b_1 , b_2 und b_3 die drei primitiven Translationen des reziproken Gitters sind. Die Fourierkomponenten ψ_m errechnen sich dabei nach der Gleichung

$$(5') \quad \psi_m = \int_{\nu} \psi(\mathbf{r}) e^{j b_m \cdot \mathbf{r}} d\tau,$$

wobei das Integral über die Elementarzelle des Gitters zu erstrecken ist.

Da die Gl. (2), (3) und (4) homogen linear in den Feldgrößen sind, kann man diese — unter Berücksichtigung von (5) — als dreifach modulierte ebene Wellen ansetzen:

$$(6) \quad \mathfrak{D} = e^{j(\nu t - \mathfrak{k}_0 \cdot \mathbf{r})} \cdot \sum_m \mathfrak{D}_m e^{-j b_m \cdot \mathbf{r}} = e^{j\nu t} \sum_m \mathfrak{D}_m e^{-j \mathfrak{k}_m \cdot \mathbf{r}}$$

und eine entsprechende Gleichung für \mathfrak{P} , wobei \mathfrak{k}_0 der Wellenvektor und $\mathfrak{k}_m = \mathfrak{k}_0 + b_m$ ist. Setzt man (5) und (6) in die Gl. (2), (3) und (4) ein, so erhält man Beziehungen zwischen den Fourierreihenkoeffizienten von ψ , \mathfrak{D} und \mathfrak{P} , und zwar aus (2):

$$(2a) \quad \mathfrak{P}_m = \sum_q \psi_{m-q} \mathfrak{D}_q$$

aus (3):

$$(3a) \quad \left(1 - \frac{k^2}{\mathfrak{k}_m^2} \right) \mathfrak{D}_m = \mathfrak{P}_m - \frac{(\mathfrak{P}_m, \mathfrak{k}_m)}{\mathfrak{k}_m^2} \cdot \mathfrak{k}_m$$

und aus (4):

$$(4\text{a}) \quad (\mathfrak{D}_m, \mathfrak{R}_m) = 0.$$

Dabei ist $k = \frac{v}{c}$; die Gl. (4a) sind in (3a) schon mitenthalten.

Wir definieren nun gewisse symmetrische Tensoren T_m durch die Gleichungen

$$(7) \quad T_m \mathfrak{B} = \mathfrak{B} - \frac{(\mathfrak{B}, \mathfrak{R}_m)}{\mathfrak{R}_m^2} \mathfrak{R}_m.$$

Für die Komponenten von T_m findet man:

$$(7') \quad T_{m,xy} = \delta_{xy} - \frac{\mathfrak{R}_{m,x} \cdot \mathfrak{R}_{m,y}}{\mathfrak{R}_m^2};$$

in der Tat ist

$$\begin{aligned} (T_m \mathfrak{B})_x &= \sum_y T_{m,xy} \mathfrak{B}_y = \sum_y \left(\delta_{xy} - \frac{\mathfrak{R}_{m,x} \cdot \mathfrak{R}_{m,y}}{\mathfrak{R}_m^2} \right) \mathfrak{B}_y \\ &= \mathfrak{B}_x - \frac{(\mathfrak{B}, \mathfrak{R}_m)}{\mathfrak{R}_m^2} \mathfrak{R}_{m,x}. \end{aligned}$$

In den Gl. (3a) für $m \neq 0$ kann die Größe $\frac{k^2}{\mathfrak{R}_m^2}$ gegenüber der Eins vernachlässigt werden; denn bezeichnet man mit a eine mittlere Gitterkonstante und mit λ_0 die Vakuumwellenlänge, so ist der Größenordnung nach

$$\mathfrak{R}_m \sim b_m \sim \frac{1}{a} \quad (\text{für } m \neq 0) \quad \text{und} \quad \mathfrak{R}_0 \sim k = \frac{1}{\lambda_0}.$$

Im Bereich der Optik ist also $\frac{k}{|\mathfrak{R}_m|} \sim \frac{a}{\lambda_0} \ll 1$. Es soll später nach a/λ_0 entwickelt werden und dabei nach dem Gliede erster Ordnung abgebrochen werden. Da die Größe $\frac{k^2}{\mathfrak{R}_m^2}$ in (3a) (für $m \neq 0$) von zweiter Ordnung in a/λ_0 ist, kann sie bereits jetzt fortgelassen werden. Damit erhalten — unter Berücksichtigung von (7) — unsere Ausgangsgleichungen die Gestalt

(3b) An Stelle von (3a):

und

(2a)

$$\mathfrak{D}_m = T_m \mathfrak{P}_m \quad (m \neq 0),$$

$$\mathfrak{P}_m = \sum_q \psi_{m-q} \mathfrak{D}_q.$$

Auf Grund dieser Gleichungen soll nun eine Beziehung zwischen den (\mathfrak{D} und \mathfrak{P} entsprechenden) makroskopischen Feldgrößen auf-

gefunden werden. Die makroskopischen Feldgrößen sind die räumlichen Mittelwerte der entsprechenden mikroskopischen Feldgrößen, und zwar ist die Mittelung jeweils über ein Gebiet zu erstrecken, das groß gegenüber der Gitterkonstanten und zugleich klein gegenüber der Wellenlänge ist; aus Gl. (6) ersieht man, daß die Größen

$$\bar{\mathfrak{D}} = \mathfrak{D}_0 e^{j(\nu t - \mathfrak{k}_0 \cdot \mathfrak{r})}$$

und

$$\bar{\mathfrak{P}} = \mathfrak{P}_0 e^{j(\nu t - \mathfrak{k}_0 \cdot \mathfrak{r})}$$

die makroskopische dielektrische Verschiebung bzw. Polarisation darstellen; ihre Amplituden \mathfrak{D}_0 und \mathfrak{P}_0 genügen der Gl. (3a) für $m = 0$; daraus folgt, daß die makroskopischen Feldgrößen den Maxwell'schen Gleichungen genügen.

Wir wollen jetzt die Größe ψ bzw. ihre Fourierkomponenten ψ_m als kleine Größen betrachten. Wäre ψ vollständig gleich Null, dann würden zugleich die \mathfrak{D}_m ($m \neq 0$) und alle \mathfrak{P}_m verschwinden, und es bliebe nur $\mathfrak{D}_0 \neq 0$, d. h. die \mathfrak{P}_m und \mathfrak{D}_m außer \mathfrak{D}_0 sind ebenfalls kleine Größen. Wir wollen daher in Gl. (2a) die \mathfrak{D}_q ($q \neq 0$) nach (3 b) substituieren und nur \mathfrak{D}_0 explizite stehen lassen:

$$(8) \quad \mathfrak{P}_m = \psi_m \mathfrak{D}_0 + \sum_{q \neq 0} \psi_{m-q} T_q \mathfrak{P}_q.$$

Wir denken uns nun die \mathfrak{P}_m nach Potenzen der ψ_q entwickelt, und wollen unter $\mathfrak{P}_m^{(\sigma)}$ die bis zur σ -ten Näherung (d. h. bis zu den Gliedern σ -ter Ordnung in den ψ_q) bestimmte Größe \mathfrak{P}_m verstehen; für die $\mathfrak{P}_m^{(\sigma)}$ erhält man nach (8):

$$(8a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{P}_m^{(1)} = \psi_m \mathfrak{D}_0, \\ \mathfrak{P}_m^{(2)} = \psi_m \mathfrak{D}_0 + \sum_{q \neq 0} \psi_{m-q} T_q \mathfrak{P}_q^{(1)}, \\ \mathfrak{P}_m^{(3)} = \psi_m \mathfrak{D}_0 + \sum_{q \neq 0} \psi_{m-q} T_q \mathfrak{P}_q^{(2)}, \\ \vdots \\ \mathfrak{P}_m^{(\sigma)} = \psi_m \mathfrak{D}_0 + \sum_{q \neq 0} \psi_{m-q} T_q \mathfrak{P}_q^{(\sigma-1)}, \\ \vdots \end{array} \right.$$

wobei berücksichtigt ist, daß die höchsten vorkommenden Potenzen der ψ_q links und rechts übereinstimmen müssen. Eliminiert man aus der σ ten Gl. (8a) schrittweise $\mathfrak{P}_q^{(\sigma-1)}$, $\mathfrak{P}_q^{(\sigma-2)}$ usw., und läßt dann $\sigma \rightarrow \infty$ gehen, dann erhält man:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{P}_m &= \psi_m \mathfrak{D}_0 + \sum_{q \neq 0} \psi_{m-q} T_q \psi_q \mathfrak{D}_0 \\
 &\quad + \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_{m-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \mathfrak{D}_0 \\
 &\quad + \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \sum_{s \neq 0} \psi_{m-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_{r-s} T_s \psi_s \mathfrak{D}_0 \\
 &\quad + \dots \text{usw.}
 \end{aligned}$$

Setzt man hierin insbesondere $m = 0$, so erhält man die gesuchte Beziehung zwischen den Amplituden der makroskopischen Feldgrößen:

$$(9) \quad \mathfrak{P}_0 = \Psi \cdot \mathfrak{D}_0,$$

wobei

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi = \psi_0 = \sum_{q \neq 0} \psi_{-q} T_q \psi_q \\ \quad + \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \\ \quad + \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \sum_{s \neq 0} \psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_{r-s} T_s \psi_s \\ \quad + \dots \end{array} \right. \quad \text{usw.}$$

Die Größe Ψ ist ein im allgemeinen komplexer Tensor zweiter Stufe, dessen Eigenschaften im folgenden untersucht werden sollen.

III.

Es sollen nunmehr die Gl. (9) und (10) diskutiert werden, und zwar für drei verschiedene Annahmen über die Natur der Funktion ψ , nämlich für die drei im Abschnitt I besprochenen Fälle:

a) $\psi = \psi^+$ (d. h. $\psi_{xy} = \psi_{yx}^*$) = Hermitescher Tensor,
 b) $\psi = \psi^* =$ symmetrischer Tensor,
 c) $\psi = \psi^* =$ Skalar.

Es muß daher zunächst festgestellt werden, wie sich diese drei Fälle an den Fourierkomponenten ψ_q der Funktion ψ ausdrücken, nach Gl. (5) ist:

$$\psi_{xy} = \sum_q \psi_{q, xy} e^{-j\mathbf{b}_q \mathbf{r}},$$

$$\psi_{xy}^* = \sum_q \psi_{q, xy}^* e^{j\mathbf{b}_q \mathbf{r}} = \sum_q \psi_{-q, xy}^* e^{-j\mathbf{b}_q \mathbf{r}}.$$

(Letzteres wegen $b_{-q} = -b_q$.) Durch Koeffizientenvergleich findet man, daß

im Falle a) $\psi_{q,xy} = \psi_{-q,yx}^*$, d. h. $\psi_q = \psi_{-q}^+$,

im Falle b) $\psi_q = \psi_{-q}^*$ = symmetrische Tensoren,

im Falle c) $\psi_q = \psi_{-q}^*$ = Skalare sein müssen.

Es soll nunmehr gezeigt werden, daß die Größe Ψ der Gl. (9) und (10) ein Hermitescher Tensor ist. Wir zerlegen nach Gl. (10):

$$(10') \quad \Psi = \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \dots,$$

wobei

$$(10'') \quad \begin{cases} \Psi_1 = \psi_0, \\ \Psi_2 = \sum_{q \neq 0} \psi_{-q} T_q \psi_q, \\ \Psi_3 = \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \\ \text{usw.} \end{cases}$$

Wir wollen zunächst den allgemeinsten Fall a) zugrunde legen, also $\psi_q = \psi_{-q}^+$ annehmen; ferner benutzen wir die Beziehung:

$$(A_1 A_2 \cdots A_{n-1} A_n)^+ = A_n^+ A_{n-1}^+ \cdots A_2^+ A_1^+,$$

wobei die A_k beliebige komplexe Tensoren sind. Damit erhält man:

$$\Psi_1^+ = \psi_0^+ = \psi_0 = \Psi_1,$$

$$\Psi_2^+ = \sum_{q \neq 0} \psi_q^+ T_q \psi_{-q}^+ = \sum_{q \neq 0} \psi_{-q} T_q \psi_q = \Psi_2,$$

$$\Psi_3^+ = \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_r^+ T_r \psi_{q-r}^+ T_q \psi_{-q}^+$$

$$= \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_{-r} T_r \psi_{r-q} T_q \psi_q = \Psi_3.$$

Hieraus übersieht man bereits, daß ganz allgemein $\Psi_\sigma = \Psi_\sigma^+$ ist, und daraus folgt, daß auch insgesamt

$$(11)$$

$$\boxed{\Psi = \Psi^+}$$

ein Hermitescher Tensor ist, d. h. die Größe Ψ setzt sich zusammen aus einem reellen symmetrischen Tensor und einem rein imaginären antisymmetrischen Tensor. — Legt man anstatt des allgemeinsten Falles a) den vereinfachten Fall b) bzw. c) zugrunde

(d. h. setzt man Ψ als reell voraus), so braucht der imaginäre Anteil von Ψ nicht zu verschwinden, da ja die Fourierkomponenten ψ_q nach Gl. (5') stets komplex sind; es läßt sich vielmehr leicht zeigen, daß Ψ im Falle b) vom Gliede Ψ_2 an und im Falle c) vom Gliede Ψ_3 an komplex sein kann.

Um den Gleichungen die übliche Form zu geben, wollen wir nunmehr alle Beziehungen zwischen \mathfrak{P}_0 und \mathfrak{D}_0 in solche zwischen \mathfrak{D}_0 und \mathfrak{E}_0 umformen; aus Gl. (9) erhält man so:

$$(12) \quad \mathfrak{D}_0 = \eta \cdot \mathfrak{E}_0$$

mit

$$(13) \quad \eta = (1 - \Psi)^{-1}.$$

η ist wie Ψ ein Hermitescher Tensor und läßt sich als solcher in den reellen symmetrischen Anteil ϵ und den rein imaginären antisymmetrischen Anteil G zerlegen:

$$\eta = \epsilon + G$$

mit

$$\epsilon = \frac{1}{2}(\eta + \eta^*) \quad \text{und} \quad G = \frac{1}{2}(\eta - \eta^*).$$

An Stelle des antisymmetrischen Tensors G kann man auch einen reellen Vektor \mathfrak{G} , den sogenannten Gyurationsvektor, mit den Komponenten $\mathfrak{G}_z = iG_{yz}$ einführen. Damit wird aus Gl. (12):

$$(14) \quad \boxed{\mathfrak{D}_0 = \epsilon \mathfrak{E}_0 + i[\mathfrak{G}, \mathfrak{E}_0].}$$

Als Ergänzung zu Gl. (14) benötigen wir noch die bisher noch nicht benutzte Gl. (3a) für $m = 0$, die besagt, daß die makroskopischen Feldgrößen den Maxwellschen Gleichungen genügen:

$$\left(1 - \frac{k^2}{\mathfrak{R}_0^2}\right) \mathfrak{D}_0 = \mathfrak{P}_0 - \frac{(\mathfrak{P}_0, \mathfrak{R}_0)}{\mathfrak{R}_0^2} \mathfrak{R}_0.$$

Substituiert man hierin unter Beachtung von (4a) $\mathfrak{P}_0 = \mathfrak{D}_0 - \mathfrak{E}_0$ und berücksichtigt, daß $\frac{|\mathfrak{R}_0|}{k} = n$ der Brechungsindex ist, so erhält man hieraus:

$$(15) \quad \boxed{\mathfrak{E}_0 - \frac{1}{n^2} \mathfrak{D}_0 = - \frac{(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{R}_0)}{\mathfrak{R}_0^2} \mathfrak{R}_0.}$$

Gl. (14) ist zuerst von Max Born¹⁾ und gleichzeitig von C. W. Oseen²⁾ auf anderem Wege gefunden worden; zusammen mit

1) M. Born, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig u. Berlin 1915.

2) C. W. Oseen Ann. d. Phys. 48. S. 1. 1915.

Gl. (15) beherrscht sie die gesamte Kristalloptik, und zwar beschreibt der erste Anteil $\varepsilon \cdot \mathfrak{E}_0$ der rechten Seite von (14) die Doppelbrechung, während der zweite Anteil $i \cdot [\mathfrak{G}, \mathfrak{E}_0]$ — wie Max Born gezeigt hat — für die Erscheinung der optischen Drehung (= optischen Aktivität = Drehung der Polarisationsebene) maßgeblich ist.

Für den Fall, daß der Gyrationsektor \mathfrak{G} verschwindet oder vernachlässigbar klein ist, erhält man aus (14) und (15) die bekannte Fresnelsche Formel für die Doppelbrechung; setzt man (14) mit $\mathfrak{G} = 0$ in (15) ein, so erhält man:

$$\left(\varepsilon^{-1} - \frac{1}{n^2} \right) \mathfrak{D}_0 = - \frac{(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{R}_0)}{\mathfrak{R}_0^2} \mathfrak{R}_0,$$

$$\mathfrak{D}_0 = - \frac{(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{R}_0)}{\mathfrak{R}_0^2} \left(\varepsilon^{-1} - \frac{1}{n^2} \right)^{-1} \mathfrak{R}_0$$

und durch skalare Multiplikation mit \mathfrak{R}_0 unter Berücksichtigung von (4a):

$$\left(\mathfrak{R}_0, \left(\varepsilon^{-1} - \frac{1}{n^2} \right)^{-1} \mathfrak{R}_0 \right) = 0.$$

Diese Gleichung stellt, wenn man sie im Hauptachsensystem des Tensors ε in Komponenten ausschreibt, die Fresnelsche Gleichung für die Doppelbrechung dar; sind ε_1 , ε_2 und ε_3 die Hauptwerte von ε und α , β und γ die Winkel, die die Wellennormale mit den Achsen bildet (d. h. $\mathfrak{R}_{0,z} = \frac{1}{\lambda} \cos \alpha$ usw.), so lautet sie:

$$\frac{\cos^2 \alpha}{\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{n^2}} + \frac{\cos^2 \beta}{\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{n^2}} + \frac{\cos^2 \gamma}{\frac{1}{\varepsilon_3} - \frac{1}{n^2}} = 0.$$

IV.

Es soll nun mehr gezeigt werden, daß mit abnehmender Frequenz die optische Drehung verschwindet; zu dem Zwecke entwickeln wir die Größe Ψ nach den kleinen Größen $\frac{|\mathfrak{R}_0|}{|b_m|} \sim \frac{a}{\lambda_0} = \frac{a v}{c}$. Es wird sich zeigen, daß dabei das Glied nullter Ordnung in a/λ_0 den Realteil von Ψ , d. h. die Doppelbrechung, und das Glied erster Ordnung den Imaginärteil von Ψ , d. h. die optische Drehung, ergibt. Glieder höherer als erster Ordnung sollen nicht mehr berücksichtigt werden. [In Gl. (3b) sind bereits Glieder zweiter Ordnung in a/λ_0 vernachlässigt worden.] — Ψ hängt von \mathfrak{R}_0 nur vermittels der Tensoren T_m ab; wir wollen daher zunächst diese entwickeln:

$$T_m = T_m^{(0)} + T_m^{(1)} + \dots$$

nach (7') ist

$$T_{m,xy} = \delta_{xy} - \frac{\mathfrak{K}_{m,x} \cdot \mathfrak{K}_{m,y}}{\mathfrak{K}_m^2},$$

wobei

$$\mathfrak{K}_m = \mathfrak{K}_0 + b_m.$$

Das Glied nullter Ordnung lautet offenbar:

$$T_{m,xy}^{(0)} = \delta_{xy} - \frac{b_{m,x} \cdot b_{m,y}}{b_m^2}$$

und die folgenden Glieder haben die Form:

$$T_{m,xy}^{(1)} = \sum_s A_{xy,s} \mathfrak{K}_{0,s},$$

$$T_{m,xy}^{(2)} = \sum_{\bar{x} \bar{y}} B_{xy,\bar{x}\bar{y}} \mathfrak{K}_{0,\bar{x}} \mathfrak{K}_{0,\bar{y}} \text{ usw.}$$

Es ist nun leicht einzusehen, daß die Komponenten von b_m in $T_m^{(1)}$ in ungerader Potenz und in $T_m^{(2)}$ in gerader Potenz auftreten. Ganz allgemein enthalten die $T_m^{(2\mu)}$ die b_m in gerader und die $T_m^{(2\mu+1)}$ die b_m in ungerader Potenz. Daraus folgt wegen $b_{-m} = -b_m$, daß

$$(16) \quad T_{-m}^{(2\mu)} = T_m^{(2\mu)} \quad \text{und} \quad T_{-m}^{(2\mu+1)} = -T_m^{(2\mu+1)}.$$

Nunmehr wollen wir die Größe Ψ entwickeln und dabei den Fall b) ($\psi_q = \psi_{-q}^*$) zugrunde legen. Betrachten wir z. B. den dritten Bestandteil von Ψ :

$$\Psi_3 = \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r;$$

Umbenennung der Summationsindizes $q \rightarrow -q$ und $r \rightarrow -r$ ergibt:

$$\begin{aligned} \Psi_3 &= \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_q T_{-q} \psi_{r-q} T_{-r} \psi_{-r} \\ &= \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_{-q}^* T_{-q} \psi_{q-r}^* T_{-r} \psi_r^*. \end{aligned}$$

Entwickelt man nun $\Psi_3 = \Psi_3^{(0)} + \Psi_3^{(1)} + \dots$, indem man in Ψ_3 die entwickelten T_m einsetzt und nach Gliedern gleicher Ordnung in \mathfrak{K}_0 ordnet, so folgt aus (16), daß

$$\Psi_3^{(2\mu)} = \Psi_3^{(2\mu)*} \quad \text{und} \quad \Psi_3^{(2\mu+1)} = -\Psi_3^{(2\mu+1)*}.$$

Das gleiche folgt auch für die andern Bestandteile ψ_s von Ψ ; also gilt auch insgesamt:

$$\Psi^{(2\mu)} = \Psi^{(2\mu)*} \quad \text{und} \quad \Psi^{(2\mu+1)} = -\Psi^{(2\mu+1)*}.$$

Insbesondere ist also:

$$(17a) \quad \Psi^{(0)} = \Psi^{(0)*} = \text{reell}$$

und

$$(17b) \quad \Psi^{(1)} = -\Psi^{(1)*} = \text{imaginär.}$$

D. h. bei der Entwicklung nach a/λ_0 ergibt sich in nullter Ordnung die Doppelbrechung und in erster Ordnung die optische Drehung. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Bornschen Gittertheorie; daß wir hierbei den Fall b) (ψ reell) zugrundegelegt haben, entspricht dem, daß bei Born die Polarisierbarkeit des einzelnen Gitterbausteins als reell angenommen wird.

Die physikalische Bedeutung von (17) ist, daß mit $\nu \rightarrow 0$ die optische Drehung verschwindet. Diese Aussage läßt sich auch auf den allgemeinsten Fall a) erweitern; denn, wie im Abschnitt I gezeigt wurde, verschwindet der Imaginärteil von ψ mit $\nu \rightarrow 0$, d. h. mit $\nu \rightarrow 0$ geht automatisch der Fall a) in den Fall b) über.

Aus (17) läßt sich noch ein weiteres Ergebnis ablesen. Da nämlich nach (17b) der Imaginärteil von Ψ homogen linear in \mathfrak{R}_0 ist, so muß das gleiche auch für den Gyurationsvektor \mathfrak{G} gelten; d. h. der Gyurationsvektor ist von der Form

$$\mathfrak{G}_x = \sum_y g'_{xy} \mathfrak{R}_{0,y},$$

bzw., wenn \mathfrak{s} der Einheitsvektor der Wellennormalen ist, also

$$\mathfrak{R}_0 = \frac{1}{\lambda} \mathfrak{s} \quad \text{und} \quad g_{xy} = \frac{1}{\lambda} g'_{xy}$$

ist:

$$\mathfrak{G}_x = \sum_y g_{xy} \mathfrak{s}_y.$$

Dieses Ergebnis ist gleichfalls in Übereinstimmung mit der Bornschen Gittertheorie.

V.

Es soll nunmehr untersucht werden, welche Symmetrieverhältnisse vorliegen müssen, damit optische Drehung auftreten kann. Zu dem Zwecke wollen wir zunächst untersuchen, was aus einem drehenden Kristall wird, wenn man ihn räumlich an einem Zentrum

spiegelt (einer Inversion unterzieht). Wir wollen dabei zunächst den Fall b) zugrundelegen, d. h. ψ als reell betrachten. Die auf den gespiegelten Kristall bezüglichen Größen mögen durch Striche gekennzeichnet werden. Wählt man das Spiegelungszentrum als Koordinatenanfangspunkt, dann gelten folgende Beziehungen:

$$(18) \quad \psi'(\tau) = \psi(-\tau).$$

Nach (5) ist

$$\psi(\tau) = \sum_q \psi_q e^{-j b_q \tau},$$

$$\psi'(\tau) = \sum_q \psi'_q e^{-j b_q \tau},$$

$$\psi(-\tau) = \sum_q \psi_q e^{j b_q \tau} = \sum_q \psi_{-q} e^{-j b_q \tau}.$$

Für die Fourierkomponenten folgt also aus (18) $\psi'_q = \psi_{-q}$. Für den Fall b) ist nun $\psi_{-q} = \psi_q^*$; also gehen die Fourierkomponenten der Funktion ψ' des gespiegelten Kristalls aus denen der Funktion ψ des ursprünglichen Kristalls hervor gemäß

$$(19) \quad \psi'_q = \psi_q^*.$$

Die Größe Ψ' des gespiegelten Kristalls erhält man also, indem man in Gl. (10) die ψ_q durch $\psi'_q = \psi_q^*$ ersetzt; daraus folgt:

$$(20) \quad \Psi' = \Psi^*.$$

Der Imaginärteil von Ψ bzw. der Gyrationsvektor \mathfrak{G} ändert also bei Spiegelung sein Vorzeichen. \mathfrak{G} ist also ein polarer Vektor; durch räumliche Spiegelung wird ein rechtsdrehender Kristall in einen linksdrehenden überführt und umgekehrt.

Nunmehr gehen wir zum allgemeinsten Fall a) über d. h. wir nehmen ψ als komplex an. Man muß nun annehmen, daß der Imaginärteil von ψ von der gleichen Natur ist, wie der Imaginärteil von Ψ , d. h. bei räumlicher Spiegelung muß der Imaginärteil von ψ sein Vorzeichen wechseln. Im Fall a) tritt daher an die Stelle von (18):

$$(18') \quad \psi'(\tau) = \psi^*(-\tau).$$

Nach (5) ist

$$\psi'(\tau) = \sum_q \psi'_q e^{-j b_q \tau},$$

$$\psi^*(-\tau) = \sum_q \psi_q^* e^{j b_q (-\tau)} = \sum_q \psi_q^* e^{-j b_q \tau}$$

und daraus folgt wiederum Gl. (19): $\psi'_q = \psi_q^*$. Damit ist auch Gl. (20) allgemeingültig.

Wir betrachten nun einen Kristall, der Inversionszentren besitzt; bei Spiegelung an einem Inversionszentrum geht ein solcher Kristall in sich über, d. h. es ist $\psi'_q = \psi_q$. Daraus folgt nach Gl. (19), daß alle Fourierkomponenten $\psi_q = \psi_q^*$ reell sind, und damit nach Gl. (10)

$$\psi = \psi^* = \text{reell}.$$

Die Symmetrievereinigung dafür, daß ein Kristall optische Drehung zeigen kann, ist also das Fehlen eines Inversionszentrums. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den früheren Theorien der Kristalloptik.

VI.

Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen Gl. (10) konvergiert, wollen wir zunächst einen Hilfssatz ableiten:

Hilfssatz: Es sei A ein beliebiger (unsymmetrischer, komplexer) Tensor zweiter Stufe und \mathfrak{B} ein beliebiger komplexer Vektor. Dann gilt für den Vektor $A \cdot \mathfrak{B}$ die Ungleichung

$$(21) \quad |A \cdot \mathfrak{B}| \leq a |\mathfrak{B}|,$$

wobei a die positive Quadratwurzel aus dem größten der drei (stets positiv reellen) Eigenwerte des Hermiteschen Tensors $B = A^+ A$ ist.

Beweis: A^+ sei der zu A adjungierte Tensor mit den Komponenten $A_{xy}^+ = A_{yx}^*$. Wir bilden den Tensor $B = A^+ A$ mit den Komponenten $B_{xy} = \sum_z A_{xz}^* A_{zy}$. Es ist offenbar $B_{xy} = B_{yz}^*$, also $B = B^+$ ein Hermitescher Tensor. Als solcher läßt sich B durch eine komplexe Drehung (= unitäre Transformation) auf Hauptachsen transformieren. Die Hauptachsentransformation werde durch die unitäre Matrix U (mit $U^{-1} = U^+$) vermittelt:

$$\sum_x \sum_y U_{x'x} B_{xy} U_{yy'}^+ = \delta_{x'y'} b_{x'}.$$

Ein Hermitescher Tensor hat stets reelle Eigenwerte; die Eigenwerte b_x des speziellen Hermiteschen Tensors B sind darüber hinaus positiv; denn es gilt:

$$\begin{aligned} b_{x'} &= \sum_x \sum_y U_{x'x} B_{xy} U_{yy'}^+, \\ &= \sum_x \sum_y \sum_z U_{x'x} A_{xz}^* A_{zy} U_{y'z}^*, \\ &= \sum_z \left| \left(\sum_x U_{x'x} A_{xz}^* \right) \right|^2. \end{aligned}$$

Es sei nun \mathfrak{B} ein beliebiger Vektor; dann gilt für den Vektor $A \cdot \mathfrak{B}$ mit den Komponenten $(A \cdot \mathfrak{B})_x = \sum_y A_{xy} \mathfrak{B}_y$:

$$\begin{aligned} |A \cdot \mathfrak{B}|^2 &= \sum_x |(A \cdot \mathfrak{B})_x|^2 = \sum_x \sum_y \sum_z (A_{xy}^* \mathfrak{B}_y^*) \cdot (A_{xz} \mathfrak{B}_z) \\ &= \sum_y \sum_z \mathfrak{B}_y^* B_{yz} \mathfrak{B}_z. \end{aligned}$$

In dem gestrichenen (natürlich nicht reellen) Koordinatensystem, in dem B auf Hauptachsen ist, lautet diese Gleichung:

$$|A \cdot \mathfrak{B}|^2 = \sum_{x'} \mathfrak{B}_{x'}^* b_{x'} \mathfrak{B}_{x'} = \sum_{x'} |\mathfrak{B}_{x'}|^2 b_{x'}.$$

Ist nun b der größte der drei positiv reellen Eigenwerte $b_{x'}$, dann gilt weiter:

$$|A \cdot \mathfrak{B}|^2 = \sum_{x'} |\mathfrak{B}_{x'}|^2 b_{x'} < \sum_{x'} |\mathfrak{B}_{x'}|^2 \cdot b = |\mathfrak{B}|^2 \cdot b.$$

Setzt man $a = \sqrt[+]{b}$, so ist damit der Hilfssatz bewiesen.

Nach dieser Vorbereitung sind wir in der Lage, die Konvergenzuntersuchung durchzuführen. Um zu beweisen, daß jede Komponente Ψ_{xy} des Tensors

$$(10') \quad \Psi = \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \dots$$

[vgl. (10'')] konvergiert, genügt es zu zeigen, daß die Reihe

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \dots$$

konvergiert, wobei $\Phi_\sigma = |\Psi_\sigma \cdot n|$ und n ein beliebiger Einheitsvektor ist; denn durch spezielle Wahl des Einheitsvektors n kann man es offenbar immer erreichen, daß

$$\begin{aligned} |\Psi_{\sigma,xy}| &< \Phi_\sigma = |\Psi_\sigma n| = \sqrt{\sum_z |(\Psi_\sigma \cdot n)_z|^2} \\ &= \sqrt{\sum_{\bar{x}} \left| \sum_{\bar{y}} \Psi_{\sigma, \bar{x} \bar{y}} n_{\bar{y}} \right|^2} \end{aligned}$$

ist.

Jeder Fourierkomponente ψ_m der Funktion ψ ordnen wir nun eine positive Zahl φ_m zu, die als positive Quadratwurzel aus dem größten Eigenwert des Hermiteschen Tensors $\psi_m^+ \cdot \psi_m^-$ definiert sei.

Wir betrachten nun als Beispiel das dritte Glied Φ_3 der Reihe Φ :

$$\begin{aligned}\Phi_3 &= |\Psi_3 \cdot n| = \left| \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n \right| \\ &\leq \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} |\psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n|.\end{aligned}$$

Auf den Vektor $\psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n$ wenden wir jetzt den Hilfsatz (21) an, indem wir $A = \psi_{-q}$ und $B = T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n$ setzen. An Stelle der Zahl a in (21) tritt hier offenbar die Zahl φ_{-q} , und es gilt

$$|\psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n| \leq \varphi_{-q} |T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n|.$$

Nun wenden wir den Hilfsatz zum zweitenmal an, und zwar mit $A = T_q$ und $B = \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n$. Der Tensor $T_q^+ T_q = T_q^2 = T_q$ hat, wie aus (7) folgt, die Eigenwerte $(1, 1, 0)$; es ist also $a = 1$ zu setzen, und es gilt nach (21):

$$|T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n| \leq |\psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n|.$$

Jetzt wenden wir wiederum den Hilfszusatz an, $A = \psi_{q-r}$ und $B = T_r \psi_r \cdot n$; also $a = \varphi_{q-r}$ usf. So erhält man schließlich:

$$|\psi_{-q} T_q \psi_{q-r} T_r \psi_r \cdot n| \leq \varphi_{-q} \varphi_{q-r} \varphi_r,$$

und damit

$$\Phi_3 \leq \sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \varphi_{-q} \varphi_{q-r} \varphi_r.$$

Durch Fortlassen der Begrenzung ($\neq 0$) an den Summenzeichen wird dies weiter vergrößert, da nur positive Glieder hinzukommen:

$$\begin{aligned}\sum_{q \neq 0} \sum_{r \neq 0} \varphi_{-q} \varphi_{q-r} \varphi_r &\leq \sum_q \sum_r \varphi_{-q} \varphi_{q-r} \varphi_r \\ &= \sum_q \sum_r \sum_s \varphi_q \varphi_r \varphi_s.\end{aligned}$$

Indem wir auch die Begrenzung ($q + r + s = 0$) fortlassen, vergrößern wir nochmals und erhalten schließlich:

$$\Phi_3 \leq \sum_q \sum_r \sum_s \varphi_q \varphi_r \varphi_s = \left(\sum_m \varphi_m \right)^3.$$

In gleicher Weise erhält man für jedes Glied Φ_σ von Φ :

$$\Phi_\sigma \leq \left(\sum_m \varphi_m \right)^\sigma$$

und damit

$$\Phi \leq \sum_{\sigma=1}^{\infty} \left(\sum_m \varphi_m \right)^\sigma.$$

Die Konvergenz von Φ und damit die von Ψ ist also gewährleistet, wenn

$$(22) \quad \sum_m \varphi_m < 1.$$

$\sum_m \varphi_m$ konvergiert stets, wenn $\sum_m |\psi_m|$ bzw. $\sum_m |\psi_{m,xy}|$ konvergiert. Im einfachsten Fall c) (ψ skalar) ist dies trivial, da in diesem Falle einfach $\varphi_m = |\psi_m|$ ist; im allgemeinsten Fall a) läßt es sich wie folgt zeigen:

Der Übergang vom ursprünglichen Koordinatensystem (x, y, z) zum gestrichenen System (x', y', z') , in dem $\psi_m^+ \cdot \psi_m$ auf Hauptachsen ist, werde durch die unitäre Matrix $U_{x'x}$ vermittelt; der größte Eigenwert von $\psi_m^+ \cdot \psi_m$ sei $\varphi_m^2 = (\psi_m^+ \cdot \psi_m)_{x'x'}$; für diesen gilt dann:

$$\begin{aligned} \varphi_m^2 &= (\psi_m^+ \cdot \psi_m)_{x'x'} = \sum_{y'} |\psi_{m,z'y'}^+ \psi_{m,y'z'}|^2 = \sum_{y'} |\psi_{m,y'z'}|^2 \\ &= \sum_{y'} \left| \sum_y \sum_z U_{y'y} \psi_{m,yz} U_{zz'}^+ \right|^2 \\ &< \sum_{y'} \left(\sum_y \sum_z |U_{y'y} U_{z'z}^*| \cdot |\psi_{m,yz}| \right)^2. \end{aligned}$$

Wegen $|U_{x'x}| < 1$ folgt weiter:

$$\varphi_m^2 < 3 \left(\sum_y \sum_z |\psi_{m,yz}| \right)^2,$$

also

$$\varphi_m < \sqrt{3} \sum_x \sum_y |\psi_{m,xy}|.$$

Damit ist allgemein gezeigt, daß $\sum_m \varphi_m$ konvergent, wenn $\sum_m |\psi_{m,xy}|$ konvergiert, d. h., wenn die Fourierreihe (5) von ψ absolut konvergiert. Letzteres ist dann der Fall, wenn die ersten partiellen Ableitungen von $\psi(r)$ nach x, y, z existieren und von beschränkter Schwankung sind. Da diese Voraussetzungen sicher als erfüllt anzunehmen sind, ist die Konvergenz von $\sum_m \varphi_m$ gesichert.

Um Gl. (22) der Anschauung etwas näher zu bringen, führen wir noch folgende kleine Überlegung durch: Nach Gl. (2) und (5) ist:

$$\begin{aligned} |\mathfrak{P}| &= |\psi \cdot \mathfrak{D}| = \left| \sum_m \psi_m e^{-j(\mathfrak{b}_m \cdot \mathfrak{r})} \cdot \mathfrak{D} \right| \\ &\leq \sum_m |\psi_m \cdot \mathfrak{D}| < \sum_m \varphi_m \cdot |\mathfrak{D}|. \end{aligned}$$

Letzteres nach dem Hilfssatz (21); es ist also

$$\sum_m \varphi_m > \frac{|\mathfrak{P}|}{|\mathfrak{D}|}.$$

Die Bedingung (22) kann also nur erfüllt sein, wenn an jeder Stelle des Kristalls stets $\frac{|\mathfrak{P}|}{|\mathfrak{D}|} < 1$ ist.

Eine endgültige Entscheidung darüber, ob die Bedingung (22) erfüllt ist, wird erst dann möglich sein, wenn Gl. (2) für den Fall der Optik allgemein begründet, und damit die Eigenschaften der Funktion ψ genau bekannt sein werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor v. Laue für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das ständige fördernde Interesse, das er derselben entgegenbrachte, meinen herzlichen Dank abstatten.

Berlin-Steglitz, Am Fichtenberge 11.

(Eingegangen 9. Oktober 1935)

Über den Mechanismus der Bogenentladung
Von O. Becken und R. Seeliger

(Mit 14 Figuren)

Inhaltsübersicht: Einleitung. — 1. Problemstellungen. — 2. Lösung einer Wärmeleitaufgabe. — 3. Berechnung der Kathodentemperatur. — 4. Versuchsanordnung und Meßmethodik. — 5. Die Umschlagsstromstärke. — 6. Charakteristiken. — 7. Aussehen der Entladung; Stromdichtemessungen. — 8. Zwei Formen der Bogenentladung; die Form X. — 9. Thermischer Bogen und Feldbogen. — 10. Bemerkungen zur Theorie des Feldbogens. — 11. Schlußbemerkungen. — Literaturangaben.

Einleitung

Die Anschauungen über die Vorgänge, die sich in der Bogenentladung abspielen, haben in den letzten Jahren eine wesentliche Klärung erfahren. Die Vorgänge in der Bogensäule wurden experimentell und theoretisch so weit erforscht, daß man nun schon recht befriedigend elektrisch und thermisch bedingte Ionisation und Anregung voneinander trennen kann; es dürfte sich nun nur noch darum handeln, die theoretischen Ansätze zu verfeinern durch eine konsequenteren Berücksichtigung der radialen Inhomogenität der Säule. Hinsichtlich der Vorgänge an der Kathode — die wir nach wie vor für die die Bogenentladung wirklich kennzeichnenden halten — hat man in der thermischen Bogentheorie nun eine schon sehr befriedigend und bis in Einzelheiten durchgearbeitete Theorie zur Verfügung, die für eine Gruppe von Bogenentladungen wohl alles Wünschenswerte zu leisten imstande ist. Andererseits hat man auch die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit dieser Theorie erkannt und in der Feldtheorie eine an sich ganz plausible Möglichkeit zum Verständnis derjenigen Bogenformen gefunden, die im Rahmen der thermischen Theorie unverständlich geblieben waren. Demgemäß schien die Sachlage also nun eine recht einfache zu sein: Alle (normalen) Bogenentladungen (BE.) sollten entweder thermische Bogen (TB.) oder Feldbogen (FB.) sein und sich in diese Gruppen einordnen bzw. sich als Mischformen derselben deuten lassen. Auch gelegentliche, nicht ohne weiteres in dieses einfache Schema passende experimentelle Befunde gaben deshalb kaum Veranlassung zu ernstlichen Bedenken, und ihre Deutung konnte von einer weiteren

Verfeinerung des theoretischen Bildes ohne grundsätzliche Schwierigkeiten erhofft werden. Erst in letzter Zeit wird man vielleicht den Eindruck gewonnen haben, daß es sich bei jenen Befunden nicht nur um Nebensächlichkeiten handelt, und daß eine weitere Durchforschung des ganzen Fragenkomplexes bei genauerer und kritischerer Betrachtung — wozu diese Arbeit einen Beitrag liefern soll — jedenfalls noch durchaus erwünscht ist.

1. Problemstellungen

Wir wollen zuerst auf einige Punkte hinweisen, wo noch Probleme von grundsätzlicher Bedeutung versteckt sind. Bekanntlich ist für die BE. charakteristisch der kleine, weit unternormale Kathodenfall bzw. der Umstand, daß die „Stromverteilung“ = Elektronenstromdichte: Gesamtstromdichte an der Kathode nahezu den Wert 1 erreicht, und daß dem eine gegenüber der Sachlage in der Glimmentladung zusätzliche Elektronenerzeugung an der Kathode zugrunde liegen muß. Die thermische Bogentheorie sieht diese Zusatzerregung der Kathode in einer rein thermisch bedingten Elektronenemission der Kathodenoberfläche, die Feldtheorie in einer autoelektrischen Elektronenbefreiung durch ein sehr hohes Feld.

Auf Grund einer ganzen Reihe von Untersuchungen¹⁾ ist man nun zu der Ansicht gekommen, daß maßgebend dafür, ob man es mit einem TB. oder einem FB. zu tun hat, in erster Linie Eigenschaften des Kathodenmaterials sind: einerseits kann ein TB. jedenfalls nicht entstehen an Kathoden aus Substanzen, deren Siedepunkt bzw. Sublimationspunkt so tief liegt, daß eine thermische Elektronenemission quantitativ überhaupt keine Rolle spielt (z. B. Cu oder Hg), andererseits liegen für eine zweite Gruppe von Substanzen (z. B. W oder C) keine Bedenken gegen eine Deutung des Bogens als TB. vor. Diese Argumentation hat ohne Zweifel, wenn sie auch auf indirekten Schlüssen aufgebaut ist, viel Überzeugendes, und es kann wohl als sicher gelten, daß es an Substanzen der W-C-Gruppe reine TB. gibt, und daß an Substanzen der Cu-Hg-Gruppe der Bogen nicht als thermischer anzusprechen ist. Nun ist der einzige bisher gefundene Ausweg zur Erklärung der BE. an Substanzen der Cu-Hg-Gruppe gegeben durch die schon erwähnte Feldtheorie und übereinstimmend damit, wenn auch mit Vorsicht zu bewerten, sind die Feststellungen²⁾ über die Beweglichkeit des Brennflecks im Falle des FB. bzw. seiner fehlenden oder nur geringen Beweglichkeit im Falle des TB. Demgegenüber kann man sich aber die Frage vorlegen, warum unter wirklich sauberen Oberflächenbedingungen — die für die Existenz eines FB. nicht hinderlich sein

könnten — es so schwer und vielleicht überhaupt nicht möglich zu sein scheint³⁾, an Cu einen Bogen zu erhalten, und warum nicht auch an W und C ein FB. sich sollte ausbilden können. Die letztere Frage läßt sich zwar vorläufig damit abtun, daß unter den üblichen Versuchsbedingungen es deshalb erst gar nicht zur Ausbildung eines FB. kommt, weil die Aufheizung der Kathode schon vor Erreichung der für einen FB. notwendigen Stromdichte zu einer für den TB. hinreichenden Elektronenemission führt, die erstere Frage aber umschließt vorläufig noch eine erhebliche Schwierigkeit für die Feldtheorie. Erinnert sei ferner an das Ergebnis der Diskussion von Wechselstromcharakteristiken⁴⁾, daß sich mit abnehmendem Gasdruck C in seinen „Bogeneigenschaften“ dem Cu nähert. Und endlich sei nebenbei erinnert an eine Reihe merkwürdiger Belege⁵⁾ über die kathodische Stromdichte des C-Bogens in Abhängigkeit vom Gasdruck und insbesondere über zwei verschiedene Bogenformen mit großem ruhigstehendem bzw. kleinem wandern dem Brennfleck. Man steht also doch noch einem augenscheinlich viel komplizierteren Tatbestand gegenüber, als die oben skizzierte einfache Antithese TB.—FB. erwarten läßt.

2. Lösung einer Wärmeleitaufgabe

Was nun die Möglichkeiten, hier weiterzukommen, anlangt, so scheinen uns erneute Untersuchungen üblicher Art am stationär brennenden Bogen (mit Ausnahme vielleicht der Suche nach einem Starkeffekt vor der Kathode) wenig aussichtsreich zu sein. Weitere Aufschlüsse wird man hingegen erwarten können auf dem Weg dynamisch-genetischer Untersuchungen über die Entstehung der BE. aus anderen Entladungsformen, auf deren Bedeutung der eine von uns schon vor langer Zeit ganz allgemein hingewiesen hatte⁶⁾, und die inzwischen auch in mancherlei Richtung hin durchgeführt, wenn auch noch nicht für die hier vorliegenden Problemstellungen ausgewertet worden sind. Man wird dabei aber nun vor allem danach streben müssen, die thermischen Verhältnisse an der Kathode definiert und quantitativen Überlegungen zugänglich zu gestalten. Ansätze finden sich dazu zwar schon in den Arbeiten über den rotierenden Bogen und über die Hochstromglimmentladung⁷⁾ sie wurden dann aber nicht weiter in der uns hier interessierenden Richtung verfolgt. Nur in einer mehr orientierenden Arbeit⁸⁾, an die wir hier auch unmittelbar anschließen können, wurde dann ernstlicher versucht, die sich hier bietenden Möglichkeiten auszunutzen.

Der Grundgedanke ist ein ganz einfacher: Man kann die Oberflächentemperatur der Kathode beeinflussen und die thermische

Situation quantitativ übersehen, wenn man als Kathode eine Platte benutzt, deren Unterseite durch kräftige Flüssigkeitsspülung auf bestimmter Temperatur gehalten wird, während auf der Oberseite die Entladung ansetzt. Untersucht werden soll unter diesen, thermisch so nach Möglichkeit definierten Versuchsbedingungen die Entwicklung der Bogenentladung aus der Glimmentladung.

Die thermischen Verhältnisse auf der Plattenoberfläche lassen sich theoretisch vollständig übersehen unter der vereinfachenden Annahme, daß die Wärmeverluste durch Konvektion und Wärmeleitung im Gas über der Plattenoberfläche keine Rolle spielen gegenüber den Wärmeverlusten durch Wärmeleitung im Plattenkörper. Quantitativ diese ersten zu berücksichtigen, ist allerdings kaum möglich, aber unsere Näherungsbetrachtung ist für unsere Zwecke schon deshalb sicher hinreichend, weil sie Höchstwerte für die Oberflächentemperatur zu liefern imstande ist. Möglicher ist, daß wir implizite noch voraussetzen müssen, daß die Plattenoberfläche „rein“ und „glatt“ ist, d. h. daß sich auf ihr weder Oberflächenschichten von kleinem Wärmeleitvermögen, noch Spalten oder mikroskopische Unebenheiten und dergleichen befinden, worauf wir später noch zurückkommen werden. Nun haben wir es im folgenden stets mit Entladungen zu tun, die auf der Kathodenplatte in einer begrenzten

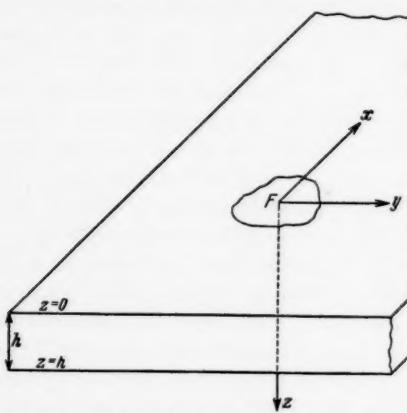


Fig. 1. Heizfläche auf der Kathodenplatte

Fläche F ansetzen; auf dieser Fläche und nur auf ihr wird also der Plattenoberfläche Wärme zugeführt, und zwar in einem Wärmestrom von der Dichte W , die den physikalischen Bedingungen entsprechend nach dem Einschalten zeitlich konstant sei. In Wirklichkeit ist die Platte natürlich von endlicher Ausdehnung, kann aber für die Rechnung — wenn ihre Fläche nur groß genug gegen F ist — als unendlich ausgedehnt angenommen

werden, und zwar um so mehr, als auch hierdurch wiederum Höchstwerte der Temperaturen erhalten werden. Auf der Unterseite der Platte, deren Dicke h sei, und die aus einem Material vom Wärmeleitvermögen λ bestehen (das wir als konstant betrachten wollen), wird

dauernd die Temperatur $u = 0$ aufrechterhalten. Gesucht ist die Temperatur der Plattenoberfläche (innerhalb der Heizfläche F) als Funktion der Zeit nach Beginn der Heizung. Mathematisch haben wir es also zu tun mit der Lösung der Wärmeleitgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \cdot \Delta u \quad \left(a^2 = \frac{\text{Wärmeleitvermögen } \lambda}{\text{Spezifische Wärme } c \cdot \text{Dichte } \delta} \right),$$

die den folgenden Bedingungen genügt (vgl. Fig. 1):

$$\text{für } z = h \quad u = 0,$$

$$\text{für } z = 0 \quad \frac{\partial u}{\partial z} = q \text{ innerhalb } F \quad \left(q = \frac{W}{\lambda} \right),$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0 \text{ außerhalb } F,$$

$$\text{für } t = 0 \quad u = 0 \text{ in der ganzen Platte.}$$

Es genüge hier, den Lösungsgang unter Weglassung der Zwischenrechnungen anzugeben. Der Gedankengang ist der folgende, aus der Potentialtheorie und der Poltheorie der Wärmeleitung bekannte*): Durch die Transformation

$$x', y', z' = \frac{1}{2h} x, y, z,$$

$$t' = \frac{a^2}{4h^2} t,$$

$$u' = \frac{\pi}{h} q u,$$

auf die gestrichenen dimensionslosen Variablen erhält man zunächst die einfacheren Ansätze:

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} = \Delta' u',$$

$$\text{für } z' = \frac{1}{2}, \quad u' = 0,$$

$$\text{für } z' = 0, \quad \frac{\partial u'}{\partial z'} = 2\pi \text{ innerhalb } F' = \frac{F}{4h^2},$$

$$\frac{\partial u'}{\partial z'} = 0 \text{ außerhalb } F'.$$

Nun kann man die Lösung zusammensetzen aus den elementaren Pollösungen:

$$u(\nu', t') + \int_0^{t'} e^{-\frac{\nu'^2}{4\tau}} \frac{d\tau}{\tau^{1/2} \sqrt{4\pi}} \quad (\nu' = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}),$$

*) Wir verdanken diese elegante Methode Herrn Herglotz.

und zwar zur Erfüllung der Randbedingungen derart, daß man sich die Heizfläche und ihre doppelt unendlich vielen Spiegelbilder an den beiden Plattenoberflächen, diese Spiegelbilder jeweils mit wechselndem Polvorzeichen, mit Heizpolen belegt denkt und alle so entstehenden elementaren Temperaturfelder superponiert. Man erhält so die gesuchte Lösung in der übersichtlichen Form:

$$u'(x', y', z', t') = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_F \int d\xi d\eta \int_0^{t'} \frac{dt}{t'^{\frac{1}{2}}} \sum_{r=-\infty}^{+\infty} (-1)^r e^{-\frac{(x'-\xi)^2 + (y'-\eta)^2 + (z'+r)^2}{4t}},$$

die nur noch für die numerische Rechnung weiter behandelt werden muß. Dazu ist natürlich vor allem nötig, nun spezielle Annahmen über die Gestalt der Heizfläche F' zu machen. Es genügt für unsere Zwecke, als F' einen Kreis vom Radius R' zu wählen, in dessen Mittelpunkt der Koordinatenanfangspunkt gelegt wird. Da uns ferner nur die Temperaturwerte auf der Plattenoberfläche $z' = 0$ und insbesondere die Höchstwerte im Mittelpunkt $x' = y' = 0$ interessieren, haben wir also nur die Lösungen $u'(0, 0, 0, t')$ zu diskutieren, für die sich nun aus obigem allgemeinem Ausdruck durch Einführung von Polarkoordinaten ergibt

$$u'(0, 0, 0, t') = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^{R'} d\xi \int_0^{t'} \frac{d\tau}{\tau^{\frac{1}{2}}} \sum_{r=-\infty}^{+\infty} (-1)^r e^{-\frac{\xi+r^2}{4\tau}}.$$

(Für $t' = \infty$ erhält man daraus die sich stationär einstellende Endtemperatur, aber es ist praktischer, wie in einer vorhergehenden Arbeit⁷⁾, diese stationäre Lösung nach anderer Methode für sich zu entwickeln.) Die weitere Behandlung der Gleichung kann in verschiedener Weise erfolgen. Am einfachsten scheint noch zu sein, durch geeignete partielle Integration, Zerlegungen der Integrationsintervalle und dergleichen eine Zurückführung der auftretenden Integrale auf das Fehlerintegral

$$\Phi(x) = \int_0^x e^{-\vartheta^2} d\vartheta$$

anzustreben, das man überall bequem tabuliert findet. Man erhält so als Endergebnis einer ziemlich weitläufigen Zwischenrechnung, und wenn man zum Schluß wieder zurückkehrt zu den ungestrichenen wirklichen Variablen, die folgende Darstellung:

$$(I) \quad \left\{ \begin{aligned} u\left(\frac{R}{W h}\right) = & \pi \frac{R}{h} \left(1 - \Phi\left(\frac{R}{2a\sqrt{t}}\right) \right) + 2\sqrt{\pi} \frac{a\sqrt{t}}{h} \left(1 - e^{-\left(\frac{R}{h}\right)^2 \frac{h^2}{4a^2 t}} \right) \\ & + 4\sqrt{\pi} \sum_{v=1}^{\infty} (-1)^v \left\{ \sqrt{\pi} \left[\sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{R}{h}\right)^2 + v^2} \right. \right. \\ & \cdot \left. \left. \left(1 - \Phi\left(\frac{\sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{R}{h}\right)^2 + v^2} h}{a\sqrt{t}}\right) \right) - v \left(1 - \Phi\left(\frac{v h}{a\sqrt{t}}\right) \right) \right] \right\} \\ & + \sum_{v=1}^{\infty} (-1)^v \left\{ \frac{a\sqrt{t}}{h} e^{-\frac{v^2 h^2}{4a^2 t}} \left(1 - e^{-\left(\frac{R}{h}\right)^2 \frac{h^2}{4a^2 t}} \right) \right\}, \end{aligned} \right.$$

die nun unmittelbar zur numerischen Rechnung geeignet ist. Die Reihen konvergieren allerdings nicht gut und die erforderliche Rechenarbeit ist eine ganz beträchtliche (erforderlich sind für unsere Zwecke im ungünstigsten Fall bis zu 100 Glieder!), aber das Endziel unserer Überlegungen ist damit praktisch erreicht.

Für die stationäre Lösung benutzen wir, wie bereits erwähnt, besser eine früher angegebene Formel⁷⁾. Es ließ sich die Temperatur u_0 im Mittelpunkt des Heizkreises darstellen in der Form:

$$(II) \quad u_0 = u_{00} f\left(\frac{R}{h}\right),$$

wo $u_{00} = \frac{W h}{\lambda}$ ist — physikalisch ist dies die Oberflächentemperatur für den Fall einer auf die ganze Plattenoberfläche wirkenden Heizung — und $f(R/h)$ die in Fig. 2 nochmals gezeichnete Funktion von R/h war.

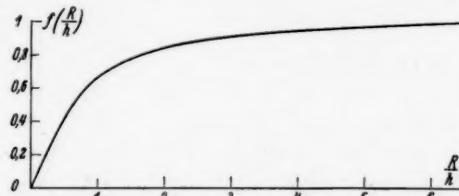


Fig. 2. Stationäre Lösung der Wärmeleitaufgabe

3. Berechnung der Kathodentemperatur

Nach diesen Vorbemerkungen können wir auf die physikalische Sachlage näher eingehen. Der Gang eines Versuches ist der, daß man in der Glimmentladung die Stromstärke steigert, bis der Um- schlag in die Bogenentladung erfolgt. Im Glimmentladungsstadium bleibt man dabei unter den vorliegenden Versuchsbedingungen stets im Bereich des normalen Kathodenfalls, es bleibt also die Strom-

dichte j_n auf der Kathode praktisch konstant, und es ändert sich lediglich die Bedeckungsfläche F ; beim Umschlag in die Bogenentladung zieht sich F plötzlich auf eine kleinere brennfleckartige Leuchterscheinung zusammen und zugleich sinkt die Brennspannung der Entladung stark ab. Unmittelbar der Messung zugänglich ist die Umschlagsstromstärke i_m in Abhängigkeit von den Versuchsparametern (Gasart und Gasdruck, Kathodenmaterial, Elektrodenabstand).

Bei genügend langsamer Steigerung der Stromstärke ändert sich die Oberflächentemperatur der Kathode quasistationär, d. h. sie unterscheidet sich praktisch nicht von der stationären Temperatur für den jeweiligen Momentanstromwert, und wir können dann also mit der einfacheren Formel (II) rechnen. Über die hierzu zu erfüllenden Versuchsbedingungen erhält man Aufschluß aus der Formel (I). Das Ergebnis der numerischen Rechnungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß selbst in den ungünstigsten Fällen schon nach etwa 10 Sek. maximal die stationären Endtemperaturen bis auf einige Prozent erreicht werden. Dementsprechend genügt es, die Stromstärke bis zum gewünschten Endwert innerhalb etwa einer halben Minute zu steigern; einfache Kontrollversuche mit verschiedenen Steigerungsgeschwindigkeiten lassen sich zudem leicht durchführen und wurden auch gelegentlich eingeschoben.

Bei der Anwendung der Formel II genügt es, wie schon erwähnt, obere Grenzen für die sich einstellenden Temperaturen zu erhalten. Für die Dichte des in die Kathode einfließenden Wärmestromes erhalten wir einen Höchstwert, wenn wir $W = V_n j_n$ setzen, wo V_n der normale Kathodenfall und j_n die normale Stromdichte ist. Der Radius der Bedeckungsfläche hängt mit j_n und mit der Entladungsstromstärke i zusammen durch $R^2 \pi = \frac{i}{j_n}$. Die von uns benutzten Plattendicken lagen zwischen 0,5 und 0,05 cm, die Stromstärken zwischen 2 und 0,1 Amp. Was die Werte von V_n anlangt, so sind diese hinreichend bekannt für die von uns untersuchten Metalle Cu, Fe und W und für das bei fast allen Versuchen benutzte Füllgas, nämlich N_2 . Wenn wir mit $V_n = 250$ Volt rechnen, verfahren wir sicher noch im Sinne der beabsichtigten Höchstwertbestimmung. Die normalen Stromdichten j_n sind in dem ganzen hier in Betracht kommenden Druckbereich von etwa 50 mm Hg bis hinauf zu 760 mm Hg früher¹⁾ gemessen worden nur für Cu; für Fe und W mußten wir j_n in allerdings nur orientierenden, für den vorliegenden Zweck aber ausreichenden Messungen neu bestimmen. Zusammengefaßt ergibt sich, daß sämtliche j_n -Werte zwischen etwa 10 und

0,1 Amp./cm² liegen. Schreiben wir die Formel II explizite in der Form

$$u_0 = \frac{1}{\lambda} V_n \cdot j_n \cdot h \cdot f \left(\frac{\sqrt{i}}{h \sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{j_n}} \right),$$

so können wir unter Benutzung der f -Kurve (Fig. 2) nun sofort alles Wünschenswerte ableiten.

Wir erhalten daraus die folgenden (abgerundeten) Werte für die Höchsttemperaturen auf der Kathode in Celsiusgrad, gerechnet für $\lambda = 1$ (Watt/cm Grad), aus denen sich durch Division durch die λ -Werte für das jeweilige Kathodenmaterial die wirklichen Temperaturen ergeben. (Es ist $\lambda_{Cu} \approx 3,8$; $\lambda_W \approx 1,0$; $\lambda_{Fe} \approx 0,4$):

$h = 0,5$ cm				$h = 0,05$ cm			
$j_n =$	10	1	0,1 Amp./cm ²	$j_n =$	10	1	0,1 Amp./cm ²
$i = 2$ Amp.	505	100	10	$i = 2$ Amp.	120	15	1
$i = 0,1$ Amp.	150	45	10	$i = 0,1$ Amp.	85	10	1

Wichtig ist für das Folgende, daß (mit Ausnahme vielleicht für die dickste Eisenplatte bei höchster Belastung) sicher keine Temperaturen von nur auch annähernd der für merkliche thermische Elektronenemission erforderlichen Größe erreicht werden und daß insbesondere bei den kleineren Stromdichten d. h. bei den tieferen Gasdrücken die Temperaturen sogar unter etwa 100° bleiben. Natürlich gilt dies zunächst alles nur unter den angegebenen Voraussetzungen und Versuchsbedingungen.

4. Versuchsanordnung und Meßmethodik

Versuchsanordnung und Meßmethodik waren an sich sehr einfach. Als Kathode diente eine Platte des zu untersuchenden Metalls, die ein Kupferrohr abschloß und auf der Unterseite von einem kräftigen Strom Kühlwasser ständig bespült war. Als Anode diente ein ebenfalls innengekühltes dünneres Kupferrohr. Die Zündung erfolgte durch magnetische Hebung eines Kontaktstiftes, der längs der Anode in einer Führung verschoben werden konnte. Die Einzelheiten des Aufbaus sind Fig. 3 zu entnehmen. Das Entladungsgefäß wurde mit reinem Stickstoff auf den gewünschten Druck gefüllt und dann nach Zündung der Glimmentladung die Stromstärke langsam gesteigert, bis der Umschlag in die Bogenentladung eintrat. Dieser Umschlag macht sich bemerkbar objektiv durch einen plötzlichen Abfall der Brennspannung um einige hundert Volt unter entsprechendem Ansteigen der Stromstärke, und subjektiv durch eine charakteristische Änderung im Aussehen der kathodischen Entladungs-

teile, worauf wir noch zurückkommen. Wenn auch nach Möglichkeit für Reinheit des Gases und Sauberkeit der Elektroden gesorgt wurde, ließen sich doch leider die üblichen durchgreifenden Reinigungsmethoden durch Ausheizen des ganzen Entladungsgefäßes, Ausglühen der Elektroden und dergleichen wegen der großen Metallmasse der Kathode und der unvermeidlichen Siegelstellen nicht anwenden. Vermutlich sind dies letzten Endes die Gründe für die mangelhafte

Reproduzierbarkeit der Umschlagsstromstärke, die sich in einer Streuung der einzelnen Meßpunkte von etwa $\pm 0,05$ Amp. zeigt. Obgleich diese Streuung für unsere Zwecke ziemlich belanglos ist und sich durch Mittelwertsbildung (über jeweils zehn Einzelwerte) noch genauere Ergebnisse erzielen ließen, haben wir mit einer geeigneter gebauten kleineren Anordnung wenigstens einige orientierende Versuche gemacht. Wie sich ergab, dürfte unmittelbar und in erster Linie die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode für jene Streuung verantwortlich zu machen sein. An Eisen z. B. steigt die Umschlagsstromstärke durch Kathodenzerstäubung um etwa 0,05—0,1 Amp. an, um dann in unmittelbar nachfolgenden Versuchen kontinuierlich wieder abzunehmen, während eine kräftige künstliche Oxydation überhaupt jede Streuung ($< 0,005$ Amp.) verschwinden lässt, wie die Fig. 4a

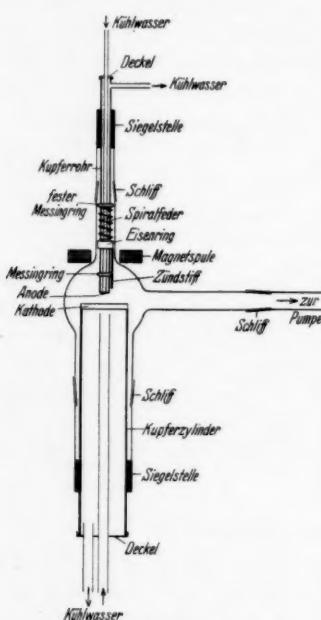


Fig. 3. Maßstab 1 : 2.
Aufbau des Entladungsrohres I

an einem Beispiel zeigt. Daß jedoch nicht nur spurenweise Oxydschichten die Streuungen bewirken, sondern daß noch andere Oberflächeneffekte eine Rolle spielen, zeigt z. B. ein Versuch mit einer Kathode aus Feingold. Auch hier erhält man zwar durch Kathodenzerstäubung sehr gut reproduzierbare Anfangswerte, dann aber ebenso wie bei Kathoden aus unedlen Metallen ganz unregelmäßig liegende Ergebnisse (Fig. 4b).

Ohne Einfluß ist, wie noch bemerkt sei, der Zustand der Anode und insbesondere, ob sie aus demselben oder aus einem anderen

Metall wie die Kathode besteht; wir konnten deshalb unbedenklich weiterhin stets mit einer Kupferanode arbeiten.

Wichtiger ist die Beobachtung, daß bei Steigerung der Stromstärke zunächst ein kritischer Stromstärkewert i_1 erreicht wird, bei dem zum erstenmal ein Umschlag der Glimm- in die Bogenentladung stattfindet, diese aber nicht stationär bestehen bleibt, sondern von selbst sogleich wieder in das Glimmentladungsstadium zurückkehrt;

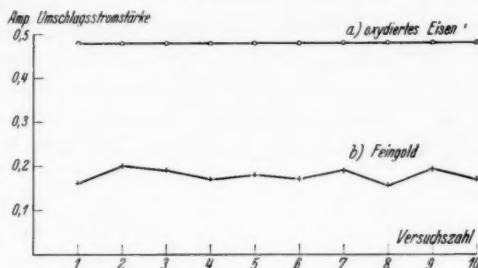


Fig. 4. Streuung der Umschlagsstromstärke

erst bei einem zweiten, etwas größeren Stromstärkenwert i_2 bleibt dann die BE. stationär bestehen. i_2 liegt allerdings nur um etwa 0,05—0,1 Amp. über i_1 , ist aber stets deutlich davon zu unterscheiden; im folgenden werden wir immer nur auf i_1 Bezug nehmen, d. h. also auf die kleinsten Werte der Umschlagsstromstärke.

Endlich sei erwähnt, daß wir einige orientierende Messungen und insbesondere auch die später noch zu beschreibenden Beobachtungen über das Aussehen der Entladung nach dem Umschlag usw. auch in reinem Neon ausgeführt haben. Irgend ein grundsätzlicher Unterschied gegen die Befunde im Stickstoff, der für die theoretischen Überlegungen von Bedeutung sein könnte, hat sich dabei nicht feststellen lassen, so daß wir im folgenden uns auf die Diskussion des für Stickstoff gesammelten Materials beschränken können.

5. Die Umschlagsstromstärke

Die Größe der Umschlagsstromstärke i_1 wurde untersucht in Abhängigkeit vom Kathodenmetall, Gasdruck, Elektrodenabstand und von der Dicke der Kathodenplatte. Die Wahl der drei Metalle Cu, Fe und W schien geboten nach den eingangs bereits erwähnten Gesichtspunkten; denn Cu und W sind neben Hg und C die typischen Vertreter der beiden Extreme in der Reihe der Kathodensubstanzen, und Fe nimmt eine ziemlich indifferente Mittelstellung ein. Hinsichtlich der Abhängigkeit vom Elektrodenabstand und von der

Plattendicke genügt es, je zwei Werte zu betrachten. Wir wählen dazu für den Elektrodenabstand 1 und 3 bzw. 4 mm und für die

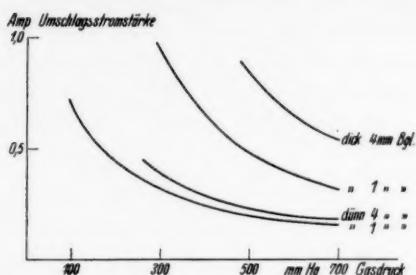


Fig. 5a. Kupfer in Stickstoff

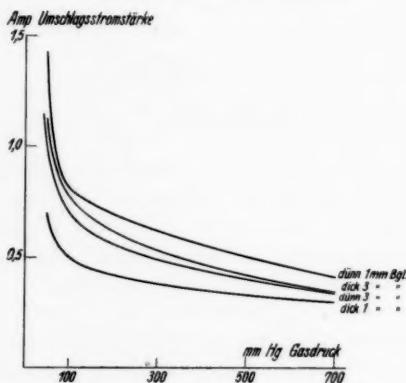


Fig. 5b. Eisen in Stickstoff

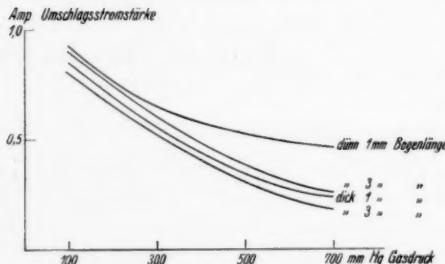


Fig. 5c. Wolfram in Stickstoff

nach den vorhergehenden Überlegungen zunehmende Plattendicke thermisch identisch mit abnehmender Kühlung der Kathodenober-

Plattendicke 0,05 und 0,5 cm (im folgenden kurz als dünn und dick bezeichnet). Die Beobachtung der Figg. 5a bis c, in denen das (gemeinte) Beobachtungsmaterial zusammengestellt ist, zeigt zunächst sehr ausgeprägt und eindeutig für alle drei Metalle einen Anstieg der Umschlagsstromstärke mit abnehmendem Druck. Sie zeigt aber ferner hinsichtlich der Abhängigkeit von Elektrodenabstand und Plattendicke Verschiedenheiten zwischen den drei Metallen, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen und gesetzmäßig sein dürften. Während nämlich für Cu die Umschlagsstromstärke in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen mit zunehmender Platten-dicke und zunehmendem Elektrodenabstand zunimmt, ist die Sachlage für W gerade die umgekehrte, und Fe zeigt auch hier ein wenig ausgeprägtes Mittelwertsverhalten. Nun ist

fläche und es liegt wegen der Kühlung der Anode vermutlich auch zunehmender Elektrodenabstand thermisch im Sinn abnehmender Kühlung der Kathodenfläche. Es spiegeln also offenbar die angegebenen Befunde ein hinsichtlich des Mechanismus der Bogenbildung grundsätzlich verschiedenes Verhalten von Cu und W wieder, soweit dieser Mechanismus abhängt von der Temperatur der Kathodenoberfläche beim Umschlag.

6. Charakteristiken

Wir haben bisher von der Entladungsform, die sich aus der Glimmentladung an den gekühlten Kathoden bildete, stets kurz als von einer „Bogenentladung“ gesprochen. Daß es sich dabei tatsächlich um eine BE handelt insofern, als der Kathodenfall weit

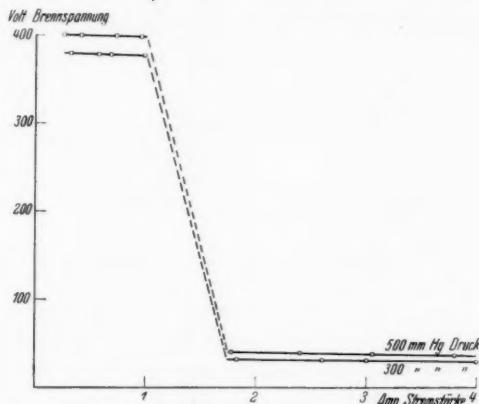


Fig. 6. Vollständige Charakteristik an Wolfram in Stickstoff

unternormal ist, geht bereits aus den vollständigen Charakteristiken hervor, von denen in Fig. 6 ein Beispiel zu geben genügen wird. Sie bezieht sich auf zwei Drücke und soll lediglich zeigen, daß die Brennspannung der Entladung von dem hohen Wert im Glimmentladungszustand (links) beim Umschlag auf einen sehr kleinen Wert in dem neuen Entladungszustand abfällt. Der Umschlag ist hier nicht stabilisiert und erfolgt demgemäß unstetig längs der Widerstandgeraden. Es war jedoch wünschenswert, hier noch mit weiteren Versuchen Klarheit zu schaffen, und wir haben deshalb die Brennspannung nach dem Umschlag in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand untersucht, woraus sich in bekannter Weise der Spannungsabfall in der Säule und die Summe aus Anodenfall + Kathodenfall

finden läßt. Das benutzte Entladungsrohr ist in Fig. 7 gezeichnet. Die wassergekühlte Anode ist durch einen Gummistöpsel eingeführt und läßt sich so bequem gegen die Kathode mit Hilfe einer Stellschraube heben und senken; der Elektrodenabstand konnte mit einem Kathetometer sehr genau bestimmt werden. Eine Schwierigkeit trat insofern auf, als (wegen des noch zu beschreibenden Wanderns des

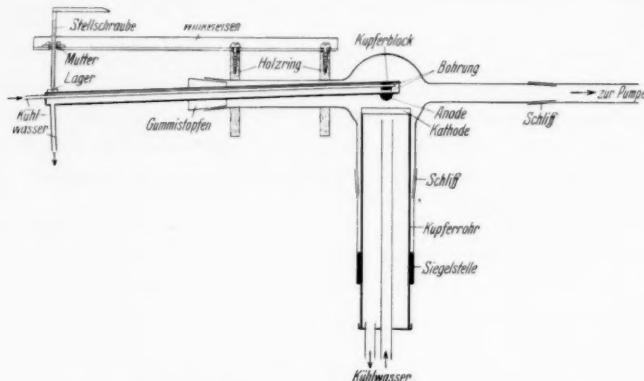


Fig. 7. Maßstab 1 : 2. Aufbau des Entladungsrohres II

Brennflecks) die Brennspannung und die Entladungsstromstärke ständig sehr rasche unregelmäßige Schwankungen ausführen. Da die Charakteristik nur sehr wenig gegen die Stromachse geneigt ist, sind bei der uns hier interessierenden Aufnahme von Bogenlängen-Brennspannungs-Kurven (bezogen auf konstante mittlere Stromstärke) die Stromschwankungen zwar belanglos, störend aber sind natürlich die Spannungsschwankungen. Nun könnte man zwar mit den Voltmetern üblicher Art brauchbare Mittelwerte erhalten, um jedoch sicher zu gehen, haben wir mit einem Braunschen Rohr in orientierenden Versuchen und dann mit einem Schleifenoszillographen die Brennspannung gemessen. Da vor allem die kleinsten Werte der Brennspannung von Interesse sind, wurde so verfahren, daß auf einer Mattscheibe durch Verschieben einer Blende im Strahlengang diese kleinsten Werte bestimmt wurden. Über die Meßanordnung, bei der die Spannung über eine gittergesteuerte Elektronenröhre auf den Oszillographen übertragen wurde, wird später noch berichtet werden.

Die Ergebnisse sind in den Figg. 8a—d zusammengefaßt. Aufgetragen ist für Cu und W jeweils für die Gasdrücke 700 und 300 mm Hg die Brennspannung in dem Entladungszustand nach dem Um-

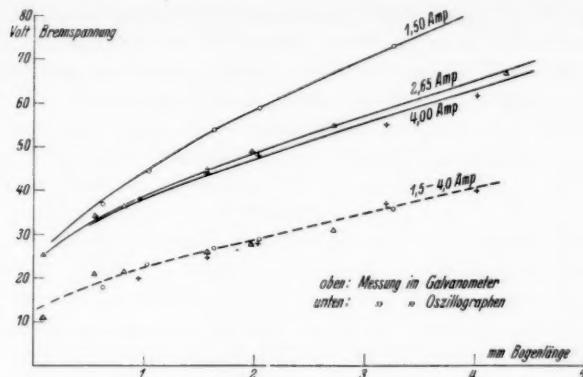


Fig. 8a. Kupfer (dünn) in Stickstoff, 700 mm Hg Druck

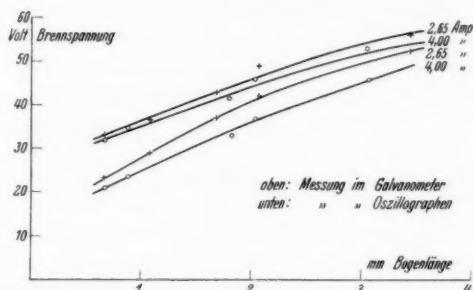


Fig. 8b. Kupfer (dünn) in Stickstoff, 300 mm Hg Druck

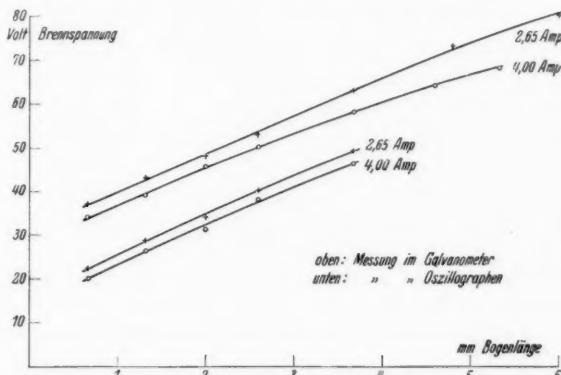


Fig. 8c. Wolfram (dick) in Stickstoff, 700 mm Hg Druck

schlag in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand, und zwar für zwei verschiedene Stromstärken. Die oberen Kurvenpaare geben Mittelwerte, wie man sie mit einem gewöhnlichen Voltmeter erhalten würde, die unteren geben die oszillographisch gefundenen kleinsten Werte. Wie man sieht, ist die Charakteristik der neuen Entladungsform leicht fallend und zeigt auch in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand im wesentlichen das von den regulären Bogenentladungen

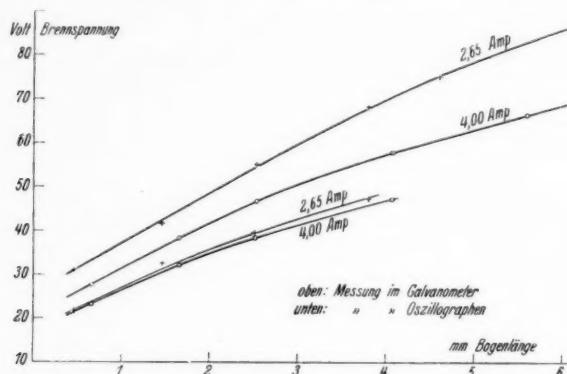


Fig. 8d. Wolfram (dick) in Stickstoff, 300 mm Hg Druck

her bekannte Verhalten ohne bemerkenswerte Besonderheiten. Extrapoliert man die Kurven bis zum Elektrodenabstand Null, so kommt man auf Spannungswerte, die in der Gegend von 20—30 Volt, für die oszillographischen Messungen sogar unter 20 Volt liegen.

7. Aussehen der Entladung; Stromdichtemessungen

Es kann wohl kein Zweifel mehr bestehen, daß wir es nach dem Umschlag mit einer Entladungsform zu tun haben, die als Bogenentladung im üblichen Sinn anzusprechen ist; und zwar gilt dies sowohl für Cu als auch für W. Für die eingehendere theoretische Diskussion*) und erst durch diese veranlaßt, haben sich jedoch noch einige weitere Beobachtungen als wünschenswert erwiesen. Sie beziehen sich alle auf die Entladung nach dem Umschlag, die weiterhin nun kurz als BE. bezeichnet werden soll.

Zunächst waren von Interesse Beobachtungen über das Aussehen der Entladung an der Kathode. Beim Umschlag aus der Glimmentladung wird die (im Glimmentladungszustand dem normalen

*) An der sich auch die Herren v. Engel und Steenbeck in dankenswerter Weise beteiligt haben.

Kathodenfall entsprechende) Bedeckungsfläche kleiner, sie bewegt sich — bemerkenswerterweise auch an W — nach dem Umschlag mit scheinbar unscharfer Begrenzung auf der Kathode ziemlich rasch umher, und ihre Farbe geht von der reinen Gasfarbe des Glimmentladungszustandes in eine Mischfarbe mit der des Kathoden-dampfes über. Daß merkliche Dampfmengen vor der Kathode vorhanden sind, und zwar nicht nur für den Fall der Kupfer-, sondern auch für den Fall einer Wolframkathode, zeigen auch Spektralaufnahmen; daß aber andererseits die Verdampfung (oder Zerstäubung) der Kathode nicht sehr intensiv sein kann, ergibt sich daraus, daß die Kathodenoberfläche nur geringe Abtragspuren zeigt, die sich nicht wesentlich von den durch gewöhnliche Kathodenerstäubung bewirkten unterscheiden. Die Größe der Bedeckungsfläche und damit die Stromdichte in ihr genau zu bestimmen, stößt auf große Schwierigkeiten wegen der erwähnten Beweglichkeit. Wir haben zuerst mit wenig befriedigendem Erfolg versucht, durch Betrachtung mit einem mit Okularmikrometer versehenen Fernrohr zum Ziel zu kommen. Viel bessere Ergebnisse ließen sich erzielen durch photographische Aufnahmen, die dann im stark vergrößerten Projektionsbild recht gut ausgemessen werden konnten; mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln konnten wir mit der Expositionszeit bis zu $\frac{1}{1200}$ Sek. herabgehen und dabei Bilder von befriedigender Schärfe erhalten. Die Ergebnisse für den interessantesten Fall des Wolframs und zwar bei einer Plattendicke von 0,05 cm sind in Fig. 9 zusammengestellt. Die Stromdichte nimmt stark ab mit abnehmendem Druck und etwas ab mit abnehmender Stromstärke. Es sei hier schon hervorgehoben, daß sie nur zwischen etwa 40 und 130 Amp./cm² liegt, also die Größenordnung 10^2 Amp./cm² im ganzen Versuchsbereich nicht wesentlich überschreitet.

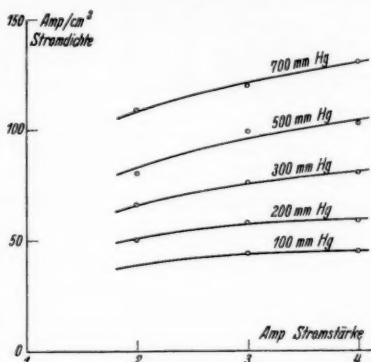


Fig. 9. Stromdichte an Wolfram
in Stickstoff

8. Zwei Formen der Bogenentladung; die Form X

Wie wir schon sahen, entwickelt sich an Cu und W in grundsätzlich genau derselben Weise bei einer bestimmten Stromstärke

aus der Glimmentladung eine neue Entladungsform, die ohne Zweifel als BE anzusprechen ist. Für Cu wird man auch hier diese BE, als FB, zu deuten haben, für W hingegen kann es zunächst noch zweifelhaft sein, ob es sich um einen TB. oder dank der Kühlung der Kathode ebenfalls um einen FB. handelt. Dies letztere wäre natürlich von besonderem Interesse; denn es wäre damit die Unterbindung der Ausbildung eines TB. und die Entwicklung eines FB. auch an W durch geeignete thermische Versuchsbedingungen realisiert. Die eben angegebenen Stromdichtewerte im Brennfleck des zur Diskussion stehenden Wolframbogens, den wir vorläufig als Form X bezeichnen wollen, ermöglicht nun, ganz in derselben Weise wie früher für die Glimmentladung unmittelbar vor dem Umschlag, die makroskopische Maximaltemperatur im Brennfleck zu berechnen. Setzt man für die Stromdichte j die Größenordnung 10^2 Amp./cm 2 , für den Kathodenfall aus den in Nr. 6 angegebenen Werten für die Summe von Anoden- und Kathodenfall die Größenordnung 10 Volt und für die Plattendicke den Wert 0,05 cm ein, so kommt man auf Höchstwerte von rund 100° C. Vorausgesetzt ist dabei natürlich wiederum, daß die der Wärmeleitrechnung zugrunde liegenden Annahmen — glatte und reine Oberfläche, homogene Heizfläche, kein Wärmeeinstrom durch Leitung aus dem vorgelagerten Gas — zutreffend sind. Wie dem auch sei — wir werden darauf noch zurückkommen — die Vermutung, daß wir es in der Form X mit einem FB. oder, genauer gesagt, nicht mit einem TB. gewöhnlicher Art zu tun haben, wird jedenfalls durch die obige Temperaturberechnung gestützt. Auch die Beweglichkeit des Brennflecks spricht zugunsten dieser Annahme.

Wir werden damit aber nun sogleich zu einer wichtigen Folgerung geführt:

Ausgehend von der Tatsache, daß es an W ohne Zweifel ganz reguläre TB. gibt, so z. B. in allen den Fällen, wo eine Wolframkugel an einem dünnen Stiel als Kathode diente, liegt es nahe, nach einem Übergang der Form X in einen solchen TB. zu suchen. Und zwar ist zu erwarten, daß dieser Übergang gefunden werden könnte bei weniger intensiver Kühlung als an der bisher benutzten Plattenkathode. Im Rahmen der bisher von uns benutzten Versuchsmethodik lag es nahe, durch geeignete Formgebung der Kathode die Wärmeleitverhältnisse so zu gestalten, daß sich die Kathodenoberfläche innerhalb praktikabler Zeiten auf Glühtemperatur aufheizt. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, ist dazu geeignet ein langer dünner Kathodenstab, auf dessen Stirnfläche die Entladung ansetzt, und dessen Mantelfläche durch ein übergeschobenes Quarzrohr

thermisch geschützt ist, so daß die Kühlung praktisch nur durch die Wärmeableitung des Stabes erfolgt. Während nun an Cu keinerlei wesentliche Änderung im Aussehen der Entladung zu bemerken ist, und auch bei Steigerung der Stromstärke lediglich die Dampfbildung an der Kathode zunimmt und die Kathodenoberfläche schmelzflüssig wird, zeigte sich an Wolfram, daß an einer solchen Kathode die Form X nach kurzer Zeit übergeht in eine andere Form, die man wohl nur als reinen TB. deuten kann.

Die Bedeckungsfläche zieht sich nämlich plötzlich zusammen auf einen sehr kleinen, hellweißglühenden Ansatzpunkt, der unbeweglich feststeht. Allerdings scheint sich dieser Brennfleck nicht allgemein im Zentrum der Bedeckungsfläche jener anderen vorhergehenden Bogenform auszubilden und einzubrennen, sondern an einem beliebigen offenbar durch irgendeine Inhomogenität der Kathodenoberfläche ausgezeichneten Punkt zuerst zu entstehen. Oszillographische Aufnahmen der Brennspannung während des Überganges in den TB. zeigen, daß diese im Stadium vor dem Übergang dauernde rasche Schwankungen vollführt, nach dem Umschlag aber (bis auf eine langsame, kontinuierliche, durch die Erwärmung des ganzen Entladungsgefäßes bedingte Änderung) vollkommen konstant bleibt. Sie zeigen ferner, daß die Brennspannungen der beiden Bogenformen wenn überhaupt, so nur um wenige Volt verschieden sind. Fig. 10 gibt ein typisches Bild eines solchen Oszillogramms, wozu nur noch zu bemerken ist, daß die Brennspannung nicht unmittelbar auf den Oszillographen wirkte, sondern zunächst die Gitterspannung einer Elektronenröhre steuerte, deren Anodenstrom dann von Oszillographen aufgezeichnet wurde (vgl. Fig. 11); dies war notwendig, um die Oszillographenschleife für den Fall des Erlöschens der Entladung vor der vollen Generatorenspannung zu schützen. Die genauere Betrachtung zeigt Feinheiten, die sich alle leicht verstehen lassen: Die Brenn-

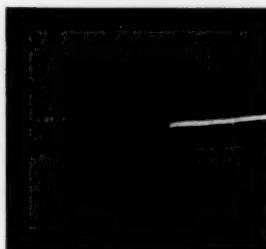


Fig. 10. Übergang
der Form X in den TB

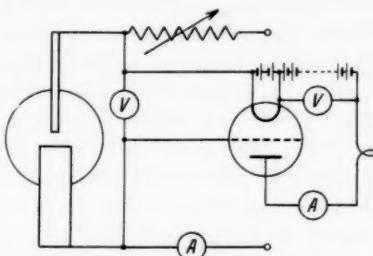


Fig. 11.
Schaltung zur Messung der Brennspannung

In der Schaltung zur Messung der Brennspannung (Fig. 11) ist die Gitterspannung einer Elektronenröhre über einen Widerstand mit dem Kathodenraum verbunden. Der Anodenstrom fließt durch einen Ammeter A und wird über einen Widerstand in die Röhre geleitet. Der Gitterspannungswert wird über einen Voltmeter V abgelesen. Eine separate Anordnung besteht aus einem vertikalen Gefäß, das über einen Widerstand mit dem Kathodenraum verbunden ist. Der Anodenstrom fließt durch einen Ammeter A und wird über einen Widerstand in die Röhre geleitet. Der Gitterspannungswert wird über einen Voltmeter V abgelesen.

spannung macht rasche Schwankungen mit einer Amplitude von etwa 15 Volt, entsprechend den Bewegungen der Bedeckungsfläche und den damit verbundenen Änderungen der Länge der Entladungsbahn. Diese Schwankungen schließen im Mittel nach unten an einer ziemlich scharfen Grenze ab, aber über diese Grenze ragen noch Schwankungsspitzen heraus (nach kleineren Werten der Brennspannung hin); diese Spitzen entsprechen offenbar den günstigsten Lagen der Bedeckungsfläche relativ zur Anode, d. h. Mindestwerten der Länge der Entladungsbahn. Außerdem erkennt man eine zweite Gruppe von Schwankungen um einen etwas höheren Mittelwert; sie röhren davon her, daß die Bedeckungsfläche sich von der zentralen Achse der Anordnung häufig entfernt oder gar auf die Mantelfläche des Kathodenstabes übergreift und dann um eine derartige neue Mittellage ihre unregelmäßigen Bewegungen vollführt. [Darauf, daß die Brennspannung beim Umschlag in den TB. vielleicht etwas (um einige Volt) kleiner zu werden scheint, sei im Hinblick auf gewisse wellenmechanische Überlegungen⁹⁾ hingewiesen.]

9. Thermischer Bogen und Feldbogen

Fassen wir die wichtigsten der bisherigen Ergebnisse an W zusammen, so dürften sie in folgendem zu sehen sein: Es gibt eine aus der Glimmentladung bei langsamer, kontinuierlicher Stromsteigerung entstehende Entladungsform (Form X), die wegen ihres weit unternormalen Kathodenfalls als Bogenentladung angesprochen werden muß. Diese Form bildet sich aus an hinreichend gekühlten Kathodenoberflächen bei einer vom Fülldruck und vom Elektrodenabstand abhängenden kritischen Stromstärke und setzt in einem „Brennfleck“ an der Kathode mit einer Stromdichte an, die 100 Amp./cm² jedenfalls nicht wesentlich überschreitet. Dieser Brennfleck wandert in dauernden kleinen Elongationen auf der Kathodenoberfläche umher, ist also „beweglich“. Im Gasraum über diesem Brennfleck befinden sich merkliche Mengen von Wolfram-dampf oder allgemeiner ausgedrückt, von aus der Kathode stammenden Wolframatomen. Wenn die Kathodenoberfläche in diesem Brennfleck zu stark aufgeheizt wird, weil die Kühlung nicht mehr ausreicht, entsteht aus dieser Form erst der eigentliche, thermische Bogen, gekennzeichnet durch eine viel kleinere, unbeweglich auf der Kathode festgebrannte und hell-weißglühende Ansatzstelle; die Brennspannung der Entladung ändert sich dabei nicht wesentlich. An Kupfer ist demgegenüber stets nur (d. h. bis aufwärts zu Kathodentemperaturen, bei denen die Kathode schon kochend verdampft) eine dieser Form X entsprechende Bogenform vorhanden,

nicht aber auch eine zweite Form, die einem thermischen Bogen entsprechen würde. Zu diesen experimentellen Befunden kommt das Ergebnis der wärmeleitungstheoretischen Überlegungen. Die Höchstwerte der makroskopischen Temperatur bleiben nicht nur in der Glimmentladung beim Umschlag, sondern auch nach dem Umschlag in der Form X selbst weit unterhalb der Werte, die für eine hinreichende thermische Elektronenemission im Sinn der klassischen thermischen Bogentheorie erforderlich sein würde. Für Cu spricht nichts dagegen, daß man es nach dem Umschlag und auch weiterhin stets mit einem Feldbogen zu tun hat; die Messungen der Umschlagsstromstärke zeigen übereinstimmend mit dieser Annahme, daß die Oberflächentemperatur der Kathode jedenfalls keine wesentliche Rolle für die Ausbildung der Bogenentladung spielt. Für W hingegen deuten diese Strommessungen bereits darauf hin, daß die Dinge hier komplizierter liegen.

Zur Erklärung des kathodischen Mechanismus der Form X bieten sich nun im Rahmen der bisherigen Anschauungen zwei Möglichkeiten. 1. Man könnte annehmen, daß es sich bei der Form X um einen verkappten thermischen Bogen handelt in ähnlicher Weise, wie man dies früher zur Erklärung des Stoltbogens schon gelegentlich angenommen hatte, derart nämlich, daß hinreichende Erhitzung an kleinen irgendwie ausgezeichneten Stellen der Kathodenoberfläche stattfindet. 2. Man könnte die Form X deuten als einen Feldbogen, eine Deutung, die unmittelbar nahegelegt wird durch die oben geschilderte Sachlage; hinreichende Kühlung verhindert eine Aufheizung auf hohe Temperaturen und unterbindet die Entwicklung eines thermischen Bogens. Ehe wir auf eine Diskussion dieser beiden Möglichkeiten eingehen, sei noch eine Einschaltung zur Theorie des Feldbogens gestattet, die zur Ergänzung bekannter Überlegungen vielleicht nicht unerwünscht sein wird.

10. Bemerkungen zur Theorie des Feldbogens

Der einfache der Feldtheorie des Bogens zugrunde liegende Gedanke — und mehr ist darüber unseres Wissens in der Literatur bisher nicht vorhanden — ist der, daß bei gegebenem Kathodenfall V_e die Feldstärke E_0 an der Kathodenoberfläche beliebig groß sein kann, wenn die Fallraumdicke d beliebig klein ist, und daß man mit dieser Feldstärke E_0 in die Größenordnung 10^6 — 10^7 Volt/cm kommt, wenn man für V_e etwa 10 Volt und für d die Größenordnung 10^{-6} — 10^{-8} cm ansetzt. Ganz abgesehen davon, daß man dann bei tieferen Drucken sofort in Schwierigkeiten kommt oder

Zusatzannahmen [Gasbogen-Dampfbogen²⁾] machen muß, die nicht leicht zu begründen sind, ist bei der obigen Überlegung noch gar nicht berücksichtigt die potentialtheoretische Seite der Angelegenheit. Denn der Kathodenfall kommt zustande durch die Raumladungswirkung der Trägerströme, und um ein gewünschtes V_c zu erzielen, sind bestimmte Stromdichten notwendig, deren Größenordnung natürlich in vernünftigen Grenzen bleiben muß, wenn die ganze Theorie physikalisch sinnvoll sein soll. Man kann nun zwar nur aus den üblichen Raumladungsbetrachtungen, wie sie in der Theorie der Glühkathoden angestellt werden, für die erforderlichen Stromdichten sofort die Größenordnung von etwa 10^4 Amp./cm² abschätzen; etwas eingehendere Überlegungen in dieser Richtung — ohne im übrigen auf die Theorie des Kathodenfalls im Feldbogen einzugehen — dürften aber doch ganz nützlich sein und führen auch mathematisch auf zum Teil ganz interessante Aufgaben. Hingewiesen sei nur noch darauf, daß die Möglichkeit der Ausbildung eines Feldbogens wesentlich geknüpft ist an ein Ansteigen der autoelektrischen Elektronenemission mit der Feldstärke, das steiler als mit der ersten Potenz der Feldstärke erfolgt, und daß dieser Bedingung durch die bekannte Formel von Nordheim und Fowler in der Tat genügt wird.

Wir wollen dazu an zwei Modellen den Zusammenhang zwischen den Kathodenfall V_c , der Fallraumdicke d und der Entladungsstromdichte J untersuchen. Das eine Modell ergibt sich aus der Annahme, daß die Ionen und die Elektronen den Fallraum praktisch verlustfrei durchlaufen und ist bei genügend kleinem d und unter der Annahme einer Speisung der am Ende von d sitzenden Ionenquelle durch Diffusion aus entfernter Entladungsteilen wahrscheinlich schon ganz plausibel. Sind j_+ und j_- die beiden Teilstromdichten, $s = \frac{j_-}{J}$ die Stromverteilung und zur Abkürzung

$$\frac{16\pi}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} = a_-, \quad (m = \text{Masse d. Elektrons}),$$

$$\frac{16\pi}{\sqrt{\frac{2e}{M}}} = a_+, \quad (M = \text{Masse d. Ions}),$$

so folgt aus der Potentialgleichung

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{a_-}{4} j_- \frac{1}{VV} - \frac{a_+}{4} j_+ \frac{1}{VV_c - V}$$

mit der Grenzbedingung $\frac{dV}{dx} = E = 0$ bei $V = V_e$ der Wert

$$(I) \quad E_0^2 = J \sqrt{V_e} (a_+(1-s) - a_- s)$$

für die Feldstärke E_0 an der Kathodenoberfläche. Die zweite Integration der Potentialgleichung mit der Grenzbedingung $V = V_e$ bei $x = d$ gibt den Zusammenhang zwischen V_e , d und J

$$(II) \quad \int_0^{V_e} \frac{dV}{\sqrt{a_+(1-s)\sqrt{V_e-V} - a_- s(\sqrt{V_e}-\sqrt{V})}} = d\sqrt{J}.$$

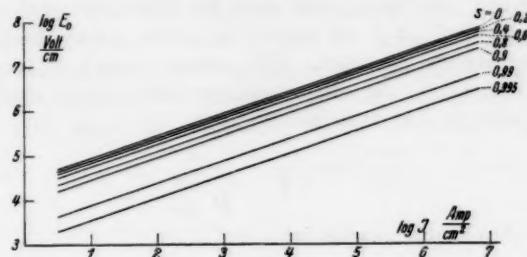


Fig. 12 a.

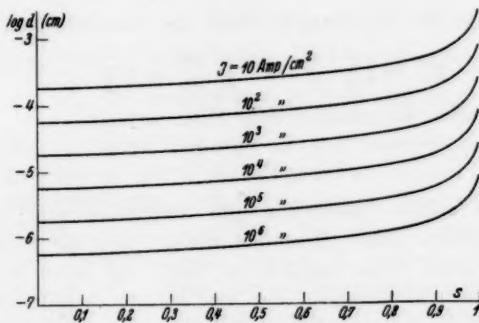


Fig. 12 b.

Auswertung der Potentialgleichung, Modell I

Die beiden Gleichungen enthalten noch keinerlei Annahmen über den eigentlichen Entladungsmechanismus, sondern nur die potentialtheoretische Beschreibung des Feldaufbaus, und sind deshalb natürlich nicht hinreichend zur Berechnung aller eingehenden Größen. Zur Diskussion wollen wir so vorgehen, daß wir V_e , s und E_0 als vorgegeben ansehen; es genügt, für V_e die Größenordnung 10 Volt, für E_0 die Größenordnung 10^6 – 10^7 Volt/cm und für s als Para-

meter beliebige Werte zwischen 0 und 1 anzusetzen. Für die Ionenmasse M wollen wir einen mittleren Wert benutzen, der einem Atomgewicht 50 der Gasatome entspricht. Die numerische Rechnung gibt aus Gl. (I) unmittelbar die Entladungsstromdichte J und dann aus Gl. (II) durch graphische Auswertung des Integrals die Fallraumdicke d . Die Ergebnisse sind in den Figg. 12a und b zusammengestellt.

Das zweite Modell wird in erwünschter Weise das eben diskutierte ergänzen. Während wir dort angenommen hatten, daß die Ionen und die Elektronen sich frei im Kathodenfallgebiet bewegen, wollen wir nun annehmen, daß zwar die Elektronen sich ebenfalls frei bewegen, daß aber die Ionen bei jedem gaskinetischen Stoß ihre ganze Energie verlieren. Wir erfassen damit sozusagen den anderen Extremfall der Raumladungswirkung der Ionen. Die Potentialgleichung hat dann die Form

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{c}{\sqrt{V}} - \frac{d}{\sqrt{\frac{dV}{dx}}},$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist

$$c = 4\pi \sqrt{\frac{m}{2e}} j; \quad d = 4\pi \sqrt{\frac{2M}{\pi e k}} j_+.$$

Man kann nun die Gleichungen durch die Substitutionen

$$\sqrt{V} = \xi \sqrt{\frac{c^6}{d^4}}; \quad \sqrt{\frac{dV}{dx}} = \eta \sqrt{\frac{c^8}{d}},$$

auf die von allen Konstanten freie Form bringen

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\eta - \xi}{\eta^4},$$

wodurch die weitere Diskussion sehr erleichtert wird; denn eine direkte Integration dieser Gleichung scheint trotz ihrer anscheinend einfachen Gestalt nicht möglich zu sein, und auch eine Lösung durch Reihenentwicklungen, die im ganzen benötigten Bereich praktisch hinreichend schnell konvergieren, stößt auf Schwierigkeiten. Man sieht unmittelbar, daß die Integralkurven alle die in Fig. 13 berechnete Form haben: Sie steigen jeweils bei $\xi = \xi_0$ senkrecht von der ξ -Achse auf, erreichen bei $\xi = \eta$ ein Maximum und münden dann bei einem von dem Ausgangswert ξ_0 abhängenden η_0 unter endlicher Neigung in die η -Achse. Die beiden Abschnitte ξ_0 und η_0 auf den Achsen haben nun aber eine sehr einfache physikalische

Bedeutung. Für $\eta = 0$ ist $\frac{dV}{dx} = 0$, d. h., ξ ist $\sqrt{\frac{d^4}{c^6} \sqrt{V_e}}$. Andererseits ist für $\xi = 0$ $V = 0$, d. h., wir befinden uns auf der Kathoden-

oberfläche; es ist also $\eta_0 = \sqrt[3]{\frac{d}{c^4}} \sqrt{E_0}$. Schreiben wir unter Zusammenfassung aller Konstanten und wieder mit Einführung der Stromverteilung s und der Gesamtstromdichte J die Ausdrücke für ξ_0 und η_0 in der Form

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_0 = C_1 \frac{V_c^{1/2} (1-s)^{1/2}}{J^{1/2} s^{3/2}}, \\ \eta_0 = C_2 \frac{E_0^{1/2} (1-s)^{1/2}}{J^{1/2} s^{3/2}}, \end{array} \right.$$

so ergibt sich also das folgende Programm: Man muß bei vorgegebener Größe von J , s und V_c aus der Schar der Integralkurven diejenige heraus suchen, die von einem nun bestimmten ξ_0 -Wert von der ξ -Achse ausgeht; der Abschnitt η_0 dieser Integralkurve auf der η -Achse gibt dann die Feldstärke E_0 an der Kathodenoberfläche.

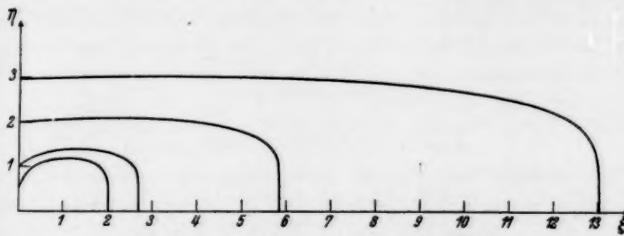


Fig. 13. Integralkurven der ξ - η -Gleichung

Dazu ist erforderlich, daß man die oben angegebene Differentialgleichung zwischen ξ und η allgemein integriert; das Ergebnis, das sich nur auf graphischem oder numerischem Weg erreichen läßt, wurde bereits in Fig. 13 angegeben. Aus dieser Kurvenschar kann man dann den Zusammenhang zwischen ξ_0 und η_0 in Gestalt einer neuen Kurve $\eta_0 = f(\xi_0)$ finden, die, als Gleichung zwischen ξ_0 und η_0 aufgefaßt, zusammen mit den Gl. (1) eine Parameterdarstellung von J als Funktion von V_c und s liefert. Die tatsächliche Durchführung kann man sich noch erleichtern durch einige Kunstgriffe, so z. B. durch eine geeignete Näherungsdarstellung der (ξ_0, η_0) -Kurve, worauf hier nicht im einzelnen eingegangen werden soll. Das Endergebnis ist in der Fig. 14 dargestellt, die mit denselben Zahlenwerten für V_c und für die Ionenmasse wie in dem ersten Modellbeispiel die Feldstärke E_0 an der Kathodenoberfläche in Abhängigkeit von der Entladungsstromdichte J und der Stromverteilung s gibt und der Fig. 12a entspricht. Über die Fallraumdicke kann man natürlich aus der Behandlung der (ξ, η) -Differentialgleichung allein noch keine Aussagen

machen. Es ist dazu eine weitere Integration der Poissonschen Potentialgleichung notwendig, die sehr mühsam ist, und auf die wir hier nicht mehr eingehen wollen. Das wesentliche Ergebnis unserer Überlegungen, soweit es hier eine Rolle spielt, ist darin zu sehen,

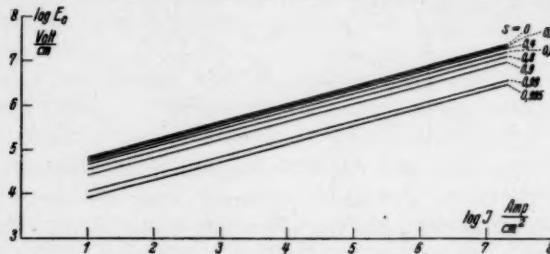


Fig. 14. Auswertung der Potentialgleichung; Modell II

daß in Übereinstimmung mit den eingangs erwähnten überschläglichen Raumladungsbetrachtungen auch die genauere Durchrechnung auf Stromdichtewerte im Feldbogen von mindestens der Größenordnung 10^4 Amp./cm^2 führt.

11. Schlußbemerkungen

Wir machen zum Schluß noch einige Bemerkungen zur Diskussion der beiden S. 629 genannten Möglichkeiten für eine Deutung der Bogenform X an Wolfram. Diese Form als Feldbogen im üblichen Sinn, d. h. mit homogenem Brennfleck, verstehen zu wollen, ist wegen der viel zu geringen Stromdichte nicht möglich. Es bleibt also neben der Deutung als verkappter thermischer Bogen nur noch der Ausweg einer Deutung als ein Feldbogen, der ebenfalls nicht homogen ansetzt, sondern an lokalisierten ausgezeichneten Stellen der Kathodenoberfläche, als welche man auch hier Spitzen u. dgl. annehmen könnte (wobei man natürlich auch an eine Mischform zwischen thermischer und autoelektrischer Elektronenemission denken könnte). Dies alles sind nun zwar an sich nicht unbefriedigende und auch mit dem gesamten Beobachtungsmaterial ganz gut vereinbare Hypothesen, eine bündige Entscheidung zu treffen, dürfte aber recht schwierig sein. Wir haben noch versucht, durch stark vergrößerte photographische Aufnahmen des Brennflecks Aufschluß über seine Feinstruktur zu erhalten. Aber auch bei Expositionszeiten bis herab zu $1/1000$ Sek. haben wir keine befriedigenden Ergebnisse erhalten. Der Brennfleck zeigt sich als ein recht scharf berandetes Gebilde, das von einem deutlich abgesetzten lichtschwächeren Hof umgeben zu sein scheint, zeigt aber keinerlei An-

deutungen von Inhomogenitäten. Da wir jedoch diesem negativen Ergebnis noch keine unbedingte Beweiskraft gegen die Möglichkeit einer Deutung der fraglichen Bogenform als verkappter TB. oder als inhomogener FB. beilegen wollen, muß die Aufklärung der wahren Natur dieser Form X noch eine offene Frage bleiben. Unberührt davon bleibt als ein wichtiges Ergebnis unserer Untersuchungen dies bestehen, daß es gelungen ist, durch geeignete thermische Versuchsbedingungen die Ausbildung eines regulären thermischen Bogens an Wolfram zu unterbinden und eine neue Zwischenform zwischen diesem und der Glimmentladung zu erzeugen.

Der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung danken wir auch hier bestens für die Herstellung der Wolframkathoden, der Linde-Eismaschinengesellschaft, Abt. Höllriegelskreuth für das Neon. Einen Teil der benutzten Meßapparate verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-gesellschaft.

Literaturangaben

- 1) W. Ramberg, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 319. 1932 (mit Literatur).
- 2) H. Plesse, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 473. 1935.
- 3) R. C. Mason, Phys. Rev. 46. S. 630. 1934 (mit Literatur).
- 4) J. J. Sommer, Phys. Ztschr. 34. S. 324. 1933.
- 5) R. Seeliger u. H. Schmick, Phys. Ztschr. 28. S. 605. 1927; R. Seeliger u. H. Wulfhekel, ebenda 31. S. 691. 1930.
- 6) R. Seeliger, Physik d. Gasentladungen (2. Aufl.). S. 118.
- 7) A. v. Engel, R. Seeliger u. M. Steenbeck, Ztschr. f. Phys. 85. S. 144. 1933.
- 8) R. Seeliger u. K. Bock, Phys. Ztschr. 34. S. 767. 1933.
- 9) R. C. Mason, Phys. Rev. 38. S. 427. 1931.

Greifswald, Seminar für theor. Physik.

(Eingegangen 19. September 1935.)

**Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten
von heterogenen Substanzen**

**I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper
aus isotropen Substanzen**

Von D. A. G. Bruggeman

(Mit 2 Figuren)

Es werden verschiedene physikalische Konstanten heterogener Körper aus den Konstanten ihrer homogenen Bestandteile nach einer einheitlichen Methode berechnet. In dieser ersten Arbeit wird die Berechnung der Dielektrizitätskonstanten und der Leitfähigkeiten für Elektrizität und Wärme der Mischkörper aus isotropen Bestandteilen behandelt. Die Genauigkeit der älteren Formeln wird untersucht und die bis jetzt unbekannten Konstanten dieser Formeln werden berechnet. Sodann wird die Theorie geprüft an Messungen der Leitfähigkeit bei heterogenen Metallegierungen und an den DK. von gepreßten Pulvern und Emulsionen; die verschiedenen Formeln werden bestätigt. Bei dieser Anwendung werden einige Widersprüche zwischen früheren Untersuchungen aufgehoben und es wird versucht, einige ungenau bekannte DK. genauer zu bestimmen.

1. Ältere Theorien

Seit etwa 60 Jahren beschäftigt sich die Physik mit der Aufgabe, die Dielektrizitätskonstanten (DK.) bzw. die Leitfähigkeiten (Lfk.) verschiedener Mischkörper aus denen ihrer Bestandteile zu berechnen. Lichtenegger¹⁴⁾ hat eine vorzügliche Übersicht dieser Untersuchungen bis zum Jahre 1926 gegeben — ich beschränke mich hier auf die Hauptmomente, soweit sie in der nachfolgenden neuen Theorie eine Rolle spielen.

Rayleigh²²⁾ untersuchte einen Mischkörper aus *Kugeln* mit der DK. = ϵ_1 , regelmäßig (wie im einfachen kubischen Raumgitter) mit einem Volumanteil δ in ein Medium mit der DK. = ϵ_2 eingesprengt. Er erhielt für die DK. des Mischkörpers die Formel:

$$(1) \quad E = \epsilon_2 \left[1 - \delta \frac{\frac{3}{\epsilon_2 + \epsilon_1}}{\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1}} + \delta - \frac{32 \cdot 3,11^2}{5} \delta^{10/3} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\frac{4}{3} \epsilon_2 + \epsilon_1} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{10/3} \right].$$

Daraus folgt für kleines δ

$$(2) \quad \frac{E - \epsilon_2}{E + 2\epsilon_2} = \delta \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2},$$

die Rayleighsche Kugelformel, die für $\epsilon_2 = 1$ in die bekannte Formel von Lorentz¹⁶⁾-Lorenz¹⁷⁾ übergeht.

Analoge Formeln erhielt Rayleigh²²⁾ für einen Mischkörper aus Kreiszylindern mit der DK. = ϵ_1 , mit parallelen Achsen regelmäßig in ein Medium mit der DK. = ϵ_2 eingesprengt. Hier ist in der Richtung senkrecht zur Zylinderachse

$$(3) \quad E = \epsilon_2 \left[1 - \frac{2\delta}{\frac{\epsilon_2 + \epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + \delta - 0.3058 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \delta^4} \right];$$

daraus folgt für kleines δ

$$(4) \quad \frac{E - \epsilon_2}{E + \epsilon_2} = \delta \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}$$

die Rayleighsche Zylinderformel.

Die Formeln (2) und (4) gelten auch für unregelmäßige Einstreuungen der Kugeln bzw. der parallelen Kreiszylinder, vorausgesetzt, daß ihr Gesamtvolumanteil sehr klein ist [vgl. die Ableitung der Formel (2) bei Lorentz¹⁸⁾].

Von einer anderen Seite hat Wiener³²⁾ das Problem angefaßt. Er berechnet die DK. in den 2 Hauptrichtungen eines lamellaren Mischkörpers, d. h. eines Aggregats aus abwechselnden Lamellen zweier Substanzen mit den DK. ϵ_1 bzw. ϵ_2 und mit Volumanteilen δ_1 bzw. δ_2 ($\delta_1 + \delta_2 = 1$). Wie man sofort ein sieht, sind die DK. des Aggregats senkrecht bzw. parallel zur Lamellenebene:

$$(5a) \quad E_s = \frac{1}{\frac{\delta_1}{\epsilon_1} + \frac{\delta_2}{\epsilon_2}},$$

$$(5b) \quad E_p = \delta_1 \epsilon_1 + \delta_2 \epsilon_2.$$

Diese Formeln mögen die Wienerschen Grenzformeln heißen, denn in einer späteren Arbeit hat Wiener³³⁾ bewiesen, daß E_p und E_s obere bzw. untere Schranken für E in allen möglichen Richtungen bei allen möglichen Stäbchen und Körnchenaggregaten der Zusammensetzung $\delta_1 : \delta_2$ sind. Diesen Satz, nach meiner Meinung das Hauptergebnis der Wienerschen Theorie, drückt er aus durch die Gleichungen:

$$(6a) \quad \frac{1}{E + u} = \frac{\delta_1}{\epsilon_1 + u} + \frac{\delta_2}{\epsilon_2 + u},$$

$$(6b) \quad \frac{E}{E + u} = \frac{\delta_1 \epsilon_1}{\epsilon_1 + u} + \frac{\delta_2 \epsilon_2}{\epsilon_2 + u}.$$

$$(0 \leq u \leq \infty),$$

die allgemeinen Wienerschen Formeln, welche für u bzw. = 0, ∞ , ϵ_1 und $2\epsilon_2$ in die Wienerschen Grenzformeln und die Rayleighschen Zylinder- bzw. Kugelformeln übergehen. Die Gl. (6b) ist nichts weiter als eine Umformung der Gl. (6a).

Ursprünglich hat Wiener gemeint, daß u nur von der Form der Elemente abhänge, daher der Name *Formzahl* für u . Schon aus (1) und (3) folgt aber eine gewisse Abhängigkeit der Zahl u von δ bei geordneten Kugel- und Zylinderaggregaten, und aus den Messungen von Stöcker²⁹⁾ scheint hervorzugehen, daß diese Abhängigkeit bei ungeordneten Polyederaggregaten sehr stark ist. Bei den nachfolgenden Untersuchungen wird sich außerdem ergeben, daß u sich bei ungeordneten Aggregaten auch stark ändert mit dem Verhältnis ϵ_1/ϵ_2 .

Durch diese vorläufig unbekannten Abhängigkeiten wird die Anwendbarkeit der allgemeinen Wienerschen Formeln sehr eingeschränkt; die anderen vorhergenannten Formeln beziehen sich auf sehr spezielle Aggregate, wie sie in den wirklichen Mischkörpern kaum vorkommen. Lichtenecker hat nun in einer Reihe von Abhandlungen das allgemeinere und der Wirklichkeit näher liegende Problem zu lösen versucht, die DK. zu berechnen für ein isotropes Gemisch aus zwei gleichwertigen Bestandteilen mit *polyedrischen* Elementenformen. Er benutzt zuerst¹²⁾ eine ältere Methode von Rayleigh³⁰⁾, welche sich für das analoge Problem der Leitfähigkeit am leichtesten physikalisch deuten läßt. Das Aggregat wird in Längenröhren mit dünnen isolierenden Wänden bzw. Querschichten mit dünnen Zwischenlamellen unbegrenzter Leitfähigkeit verteilt; die Lfk. des so modifizierten Aggregats läßt sich für einfache Körnungen berechnen und ergibt einen unteren bzw. oberen Schrankenwert für die Lfk. des wirklichen Aggregats. Lichtenecker¹³⁾ wendet diese Methode bei zwei- und dreidimensionalen Gemischen aus Prismen bzw. Polyedern einiger verschiedener Formen an. Zuerst wird der eine Bestandteil regelmäßig in den anderen eingestreut und das Schrankenpaar berechnet, sodann wird die Rechnung wiederholt für die reziproke Einsprengung der zweiten Substanz in die erste (bei gleichem δ_1/δ_2). Das so erhaltene Schrankenquadrupel enthält zwei obere Schrankenwerte für die zwei Einsprengungen, zwischen ihnen liegt wahrscheinlich ein oberer Schrankenwert für ein Aggregat, wo die zwei Bestandteile gleichwertig sind. Ähnliches gilt für die unteren Schrankenwerte, schließlich liegt wohl unweit vom Mittelwerte des Quadrupels die wirkliche Lfk. des Aggregats aus gleichwertigen Bestandteilen.

Lichtenecker führt die numerische Rechnung im zweidimensionalen Aggregat bei verschiedenen Formen (Kreis, Ellipse, Quadrat) des Prismenquerschnitts durch. Für das kleine Verhältnis $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 2$ sind die Schrankenwerte bei den verschiedenen Elementenformen wenig verschieden; ziemlich genau in der Mitte liegt (auch noch für $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 3$ oder 4) für alle möglichen Mischungsverhältnisse eine Lfsk. bestimmt durch eine sehr einfache Formel. Für das Problem der DK. erhält diese die Form

$$(7) \quad E = \epsilon_1^{\delta_1} \cdot \epsilon_2^{\delta_2},$$

Lichteneckers logarithmische Mischungsformel.

Lichtenecker gibt für diese Formel keinen Beweis und auch keine Prüfung an empirischen Daten. Sie wird motiviert durch die vorhergenannte Mittelstellung der DK. zwischen den 4 Schrankenwerten (für $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} < 4$), durch die gute Übereinstimmung mit einem früher¹¹⁾ berechneten E -Wert für Quadrate der zwei Substanzen mit $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 2$ und $\delta_1 = 0,5$, weiter durch die Bemerkung¹⁴⁾, daß E dem Wienerschen Proportionalitätspostulat genügt, der evidenten Forderung, daß E proportional zunimmt bei Vergrößerung von ϵ_1 und ϵ_2 in festem Verhältnis, schließlich durch die Bemerkung, daß die Formel gleichartige Ausdrücke ergibt für E und $1/E$, für Leitfähigkeit und spezifischen Widerstand.

Sodann dehnt Lichtenecker seine Theorie auf den dreidimensionalen Fall aus, er setzt

$$(8) \quad E = \epsilon_1^{\delta_1} \cdot \epsilon_2^{\delta_2(1-\alpha\delta_1)},$$

Lichteneckers dreidimensionale logarithmische Mischungsformel. Lichtenecker beansprucht für diese Formel Gültigkeit für $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$ -Werte bis ungefähr 4, jedenfalls viel kleiner als 10.

Die Gl. (8) ist in der von Lichtenecker gegebenen Form jedenfalls unrichtig, sie verstößt ja gegen das vorhergenannte Proportionalitätspostulat. Wahrscheinlich liegt ein Druckfehler vor, die Schwierigkeit ist aufgehoben, wenn wir statt (8):

$$(8a) \quad E = \epsilon_1^{\delta_1(1+\alpha\delta_2)} \epsilon_2^{\delta_2(1-\alpha\delta_1)}$$

schreiben. Auch gegen die so verbesserte Formel läßt sich aber einwenden, daß hier wie in der allgemeinen Wienerschen Formel eine unbekannte Funktion (α bzw. u) auftritt, die sich nur schwer und ungenau mittels eines Rayleighschen Schrankenquadrupels berechnen läßt. Außerdem — und das gilt auch für die zwei-

dimensionale Formel (7) — tritt in der logarithmischen Mischungsformel die Elementenform nicht auf und es bleibt eine offene Frage, für welche Form die Gleichung genau gilt, und wie groß die Abweichungen bei anderen Elementenformen sein mögen. Auch die Formeln Lichteneckers bringen also nicht die endgültige Antwort auf die Frage nach der DK. eines wohldefinierten Mischkörpers aus zwei gleichwertigen Bestandteilen (*reiner Mischkörper*); für ein Aggregat, wo der eine Bestandteil in den anderen eingesprengt ist (*porphyrischer Mischkörper*) sind nur die Spezialfälle eingestreuter Kreiszylinder bzw. Kugeln, entweder regelmäßig angeordnet oder sehr dünn ausgestreut, bis jetzt gelöst.

Die vorliegende Arbeit bringt den Versuch einer Lösung beider Fragen: nach der DK. eines reinen bzw. porphyrischen Mischkörpers in ihrer Abhängigkeit von Elementenform, ϵ -Werten und Mischungsverhältnis.

2. Ausbau der alten Theorie

Die Methode Lichteneckers lässt sich in zweierlei Weise erweitern. Erstens kann man zu den Elementenformen Kreis und Quadrat des zweidimensionalen Aggregats als dritte Form den schmalen Streifen hinzufügen (im Raum also die Lamelle neben Kreiszylinder und regelmäßigm vierseitigem Prisma). Kreis und Streifen sind extreme Elementenformen und sollen Grenzwerte ergeben, welche die E -Werte für verschiedene Polygonformen einschließen. Zweitens habe ich die Elementenformen der zwei Substanzen so gleichwertig gemacht, wie es bei der Einsprengungsmethode möglich erscheint. Lichtenecker¹³⁾ erhält zwei reziproke Aggregate, indem er kongruente Figuren der einen Substanz regelmäßig einstreut in die andere und umgekehrt; jede Einstreuung ergibt ihren eigenen oberen bzw. unteren Schrankenwert. Statt dessen erhält man für jede Schranke einen einzigen Wert, wenn man das Aggregat schachbrettartig aufbaut und in die abwechselnden Quadrate die reziproken Aggregate Lichteneckers anbringt. In allen Feldern des Schachbretts tritt dasselbe Verhältnis $\delta_1 : \delta_2$ der zwei Substanzen auf, es liegt aber in dem einen Feld ein Kreis oder Quadrat der ersten Substanz inmitten der zweiten, in den angrenzenden Feldern liefert die zweite Substanz die Einsprengung und die erste die Grundmasse. Bei der Streifenanordnung sind die zwei Elementenformen sowieso gleichwertig; um hier die Gleichwertigkeit der zwei Hauptrichtungen beizubehalten, werden die Streifen in den verschiedenen Feldern abwechselnd der einen oder anderen Seite der Quadrate parallel angeordnet.

In jedem der so aufgebauten Aggregate erhalte ich bei passender Wahl der Lage für die isolierenden bzw. vollkommen leitenden Grenzschichten zwei ziemlich eng zusammenliegende Schranken. Ich habe die Rechnung durchgeführt für $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 4$, den größten Wert, wofür Lichtenackers Theorie gelten soll. Das Ergebnis findet sich in Tab. 1.

Tabelle 1

E für geordnete zweidimensionale Aggregate gleichwertiger Elemente
($\epsilon_1 = 4$, $\epsilon_2 = 1$)

δ_1	<i>E</i> _{Licht}	<i>E</i> _{Kreis}	<i>E</i> _{Quadrat}	<i>E</i> _{Streifen}
0,3	1,516	1,518 ± ,100	1,537 ± ,051	1,566 ± ,029
0,5	2,000	2,004 ± ,128	2,005 ± ,081	2,000 ± ,050
0,7	2,639	2,656 ± ,166	2,605 ± ,087	2,554 ± ,048

Die Schranken sind enger als beim Lichtenackerschen Quadrupel, immerhin noch so weit, daß die *E*-Strecken für die verschiedenen Formen bei gleichem δ_1 -Wert noch eine kleine Teilstrecke gemeinsam haben und somit ein *E*-Wert unabhängig von der Elementenform nicht absolut ausgeschlossen ist. Wahrscheinlich hängt die DK. aber von der Elementenform ab, und zwar scheint für $\delta_1 < \frac{1}{2}$ die Kreisform, für $\delta_1 > \frac{1}{2}$ die Streifenform den kleineren *E*-Wert zu ergeben, während für $\delta_1 = \frac{1}{2}$ die DK. des Aggregats so ziemlich unabhängig von der Form zu sein scheint. Dies legt den Versuch nahe, das Problem (für 2 und 3 Dimensionen) neu anzufassen mit einer Methode, die statt der Schrankenwerte die wirklichen *E*-Werte ergibt. Zugleich sollen die wirklich vorkommenden Mischkörper besser angenähert werden, indem von einer *regellosen Verteilung der Elemente* ausgegangen wird. Die Anwendung in der Praxis erfordert weiter die Ausarbeitung der Theorie sowohl für reine Mischkörper, wo die zwei Bestandteile mehr oder weniger gleichförmige Körner sind, wie für Einsprengungskörper. Über beide Versuche wird in den folgenden Abschnitten berichtet.

3. Grundlagen der neuen Theorie für reine Mischkörper

Wir machen die folgenden Annahmen für den Aufbau des Aggregats, welche in vielen wirklichen Mischkörpern angenähert erfüllt sind:

a) Der Körper besteht aus *homogenen isotropen Elementen zweier Substanzen* (regulär kristallisiert oder amorph), ein jedes Element enthält sehr viele Atome bzw. Moleküle.

b) Alle Elemente sind sehr klein gegen die Dimensionen des Aggregats, ihre Zahl in einem Volumelement ist so groß, daß

Einheiten desselben *Typus*, d. h. mit angenähert derselben Substanz, Form, Größe und Lage noch in großer Anzahl vorkommen.

γ) Die Elemente sind regellos verteilt: die verschiedenen Elemente desselben Typus haben in ihren Umgebungen annähernd alle möglichen Verteilungen der Elemente aller möglichen Typen in derselben Häufigkeit, wie die Typen im Aggregat vorkommen.

δ) Die verschiedenen Substanzen sind gleichwertig; sie weisen dieselben Körnerformen auf, Einsprengungen des einen Bestandteils in das andere sind ausgeschlossen.

Auf diesen 4 Forderungen der *Homogenität*, *Kleinheit*, *Ungeordnetheit* und *Gleichwertigkeit* der Elemente lässt sich die Theorie für sehr verschiedene Strukturen aufbauen; bei ein- bzw. zweidimensionalen Aggregaten aus parallelen Lamellen oder Prismen gilt die Kleinheitsforderung selbstverständlich nur für eine bzw. zwei Dimensionen. Weitere Annahmen sind für die Theorie der DK. nicht erforderlich; die übrigens identische Theorie der Leitfähigkeit fordert noch die weitere Annahme des *Zusammenschließens* der Elemente:

ε) Die Elemente schließen fest zusammen ohne merklich isolierende Zwischenschichten.

Im folgenden wird die Theorie formuliert für das DK.-Problem, alle Ergebnisse lassen sich übertragen auf die Leitfähigkeiten für Elektrizität und Wärme, indem man \mathfrak{D} und E durch Stromstärke und elektro- (bzw. Wärme-) motorische Kraft, und E durch die Leitfähigkeit ersetzt.

Jedes den Annahmen $α - δ$ genügende Aggregat ist *quasihomogen*; wir denken uns in demselben ein *quasihomogenes Feld*, dessen mittlere E - und \mathfrak{D} -Komponenten über Raumelemente, groß gegen die Struktureinheiten, überall im Aggregat dieselben Werte aufweisen. Zur Berechnung der DK. benutzen wir 4 Grundsätze, die zwei ersten für alle Elementenformen, die zwei letzteren für die spezielle Lamellenform:

I. Durch die Grenzfläche zweier Elemente gehen die tangentiellen E -Komponenten und die normale \mathfrak{D} -Komponente stetig hindurch.

II. Das Mittel der Werte einer \mathfrak{D} - oder E -Komponente in den übereinstimmenden Punkten aller Elemente desselben Typus im quasihomogenen Aggregat und Feld ist gleich dem Wert derselben Komponente im übereinstimmenden Punkt eines Elementes desselben Typus, eingeschlossen in einer wirklich homogenen Substanz mit denselben DK. wie das quasihomogene Medium, Träger eines Feldes, dessen Komponenten, entfernt vom Element, gleich den Mittelwerten der übereinstimmenden Komponenten des quasihomogenen Feldes sind.

III. In einer sehr dünnen Lamelle einer homogenen Substanz in Berührung mit einem homogenen Feld in einem homogenen Medium, haben die tangentiellen E - und die normalen D -Komponenten überall dieselben Werte wie im Medium, abgesehen von einer Randzone der Lamelle.

IV. Wenn ein Aggregat bis auf einen vernachlässigbaren Teil aus dünnen Lamellen besteht, sind die DK. des Aggregats gleich den Verhältniszahlen zwischen den übereinstimmenden mittleren D - und E -Komponenten in den zentralen Teilen der Lamellen.

Von diesen vier Grundsätzen ist der erste die bekannte Stetigkeitsbedingung im elektrostatischen Feld. Die anderen drei lassen sich, soviel ich sehe, nicht exakt beweisen, wohl aber plausibel machen.

Satz II beruht auf der Linearität der Grenzbedingungen wie der Beziehungen zwischen den D - und E -Komponenten. Jedes Element eines bestimmten Typus hat seine eigene Umgebung; in jedem Punkt des Elementes bzw. der Umgebung hat jede Feldkomponente ihren besonderen Wert, abhängig vom besonderen Charakter von Element und Umgebung. Bei Mittelung über alle Umgebungen desselben Elemententypus fällt letzterer Einfluß weg, das resultierende Feld ist dasjenige eines Elementes des gegebenen Typus in Berührung mit einer homogenen Umgebung; es scheint (nach γ) plausibel, dieser Umgebung dieselbe (oder bei Anisotropie des Aggregats dieselben) DK. zuzuschreiben, welche der Mischkörper, als ein Ganzes betrachtet, aufweist.

Satz III stützt sich auf dem Gedanken, daß in einer dünnen Platte, im homogenen Außenfeld eingelagert, das Innenfeld weit vom Rande sich nicht merklich ändert bei tangentieller Verschiebung; dasselbe gilt für Punkte im homogenen Medium an der Lamellenfläche. Wählen wir die Lamellennormale zur Z-Achse, so folgt aus den Differentialgleichungen:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} = 0, \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} = \frac{\partial E_z}{\partial x}, \\ \frac{\partial E_y}{\partial z} = \frac{\partial E_z}{\partial y}, \end{array} \right.$$

die sowohl in der Lamelle wie im Medium gelten:

$$(10) \quad \frac{\partial D_z}{\partial z} = \frac{\partial E_x}{\partial z} = \frac{\partial E_y}{\partial z} = 0.$$

Die Gl. (10) gelten beiderseits der Grenzfläche einer Lamelle, es haben also erstens D_z , E_x und E_y im Medium an der Lamellen-

oberfläche dieselben Werte wie im ungestörten Medium, nach 1 gilt dasselbe für die andere Seite der Grenzfläche und wiederum nach (10) auch für das Lamelleninnere.

Satz IV hat von den vier Grundsätzen am meisten den Charakter einer Hypothese. Nach II und III lassen sich die Mittelwerte von ϵ und \mathfrak{D} für die Zentralteile aller Lamellen derselben Typus berechnen. Die Rechnung in den folgenden Abschnitten wird ergeben, daß beide Mittelwerte größer als die entsprechenden Mittelwerte über das ganze quasihomogene Aggregat sind [man betrachte die Gl. (15) und (30) und wende darauf den Satz Wieners aus dem 1. Abschnitt an]. Die Randzonen ergeben also kleinere Mittelwerte für \mathfrak{D} und ϵ . Für die Einzellamelle sind die Unterschiede zwischen den \mathfrak{D} - bzw. ϵ -Werten für Zentrum und Randgebiet vielleicht noch größer, aber ihre Verhältniszahl, die DK., hat an beiden Stellen denselben Wert; Satz IV ist eine Formulierung der Hypothese, daß diese Gleichheit bei der Mittelung der ϵ - und \mathfrak{D} -Werte über alle Lamellen erhalten bleibt.

Zur weiteren Begründung der Grundsätze II—IV möge dienen, daß die theoretischen Folgerungen aus ihnen miteinander und mit den Resultaten Wieners und Lichtenackers in Einklang stehen, während die daraus berechneten E -Werte weitgehend übereinstimmen mit den empirischen Daten.

4. Zweidimensionale reine Mischkörper

In diesem Abschnitt wollen wir zweidimensionale Aggregate untersuchen, die ungeordnet sind und keine anderen Elemente als Prismen mit parallelen Längenkanten der beiden Substanzen aufweisen. Jedes Prisma kann viele schmale oder wenige breite Seitenflächen besitzen, als extreme Formen begegnen wir einerseits dem Kreiszylinder, andererseits der Lamelle, in einer Richtung bandartig ausgezogen. Nach den Ergebnissen des 2. Abschnitts läßt sich erwarten, daß Mischkörper, ausschließlich zusammengesetzt aus Elementen der einen oder anderen Kategorie, verschiedene E -Werte ergeben; diese Werte sind Grenzwerte, nicht wie vorhin Schranken, sondern wirklich erreichbare Extremwerte für ungeordnete Prismengemische; sollten sie zusammenfallen, so wäre ihr gemeinsamer Wert zugleich der E -Wert für alle Elementenformen. Es werden zuerst diese Extremwerte berechnet.

a) Ungeordnete Lamellenaggregate

Wir denken uns ein Gemisch aus Lamellen zweier Substanzen mit den DK. ϵ_1 und ϵ_2 im Volumverhältnis $\delta_1 : \delta_2$; alle Lamellen

sind einer festen β -Achse parallel, haben aber sonst alle möglichen Lagen, ungeordnet und gleich häufig. Ein solches Gemisch läßt sich nicht verwirklichen ohne etwas Bindesubstanz zwischen den Lamellen; wenn man aber immer neue kleinere Lamellen beider Substanzen im richtigen Verhältnis hinzufügt, kann man den Volumanteil dieser Bindesubstanz und somit ihren Einfluß auf den E -Wert beliebig klein machen.

Das Aggregat hat den Charakter eines einachsigen Kristalls mit der β -Achse als Hauptachse. In dieser Richtung hat die DK. den Wert E_p der Formel (5b), es bleibt noch die andere Hauptkonstante des Aggregats, $E_1 (= E_2)$, senkrecht zu dieser Richtung zu berechnen.

Wir denken uns im Aggregat ein quasihomogenes Feld. Am einfachsten gestaltet sich die Rechnung, wenn wir das Feld in einer Querrichtung wählen, z. B.

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\mathfrak{E}}_x = \mathfrak{E}, \quad \bar{\mathfrak{D}}_x = E_1 \mathfrak{E}, \\ \bar{\mathfrak{E}}_y = \bar{\mathfrak{E}}_z = \bar{\mathfrak{D}}_y = \bar{\mathfrak{D}}_z = 0. \end{array} \right.$$

Die Doppelstriche deuten die Mittelwertbildung über alle Elemente an.

In jeder Einzellamelle wählen wir ein Achsenkreuz mit der X-Achse in der Lamellennormale und mit der Z-Achse in der festen β -Richtung, das Transformationsschema wird daher:

$$(12) \quad \begin{array}{c|ccc} & \mathfrak{X} & \mathfrak{Y} & \mathfrak{Z} \\ \hline X & \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ Y & \sin \varphi & -\cos \varphi & 0 \\ Z & 0 & 0 & 1 \end{array} .$$

Zuerst mitteln wir über alle Lamellen beider Substanzen mit derselben Lage, bestimmt durch einen festen φ -Wert. Drei Vektorkomponenten haben in allen Zentralgebieten dieser Lamellen dieselben Werte:

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{D}_x = E_1 \mathfrak{E} \cos \varphi \\ \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E} \sin \varphi \\ \mathfrak{E}_z = 0 \end{array} . \right.$$

Die anderen Komponenten haben in den Zentralgebieten der verschiedenen Lamellen verschiedene Werte; ihre Mittelwerte sind dieselben wie im Wienerschen Lamallenaggregat, es wird daher

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\mathfrak{E}}_x = \frac{E_1}{E} \mathfrak{E} \cos \varphi \\ \bar{\mathfrak{D}}_y = \mathfrak{E}_p \mathfrak{E} \sin \varphi \\ \bar{\mathfrak{D}}_z = 0 \end{array} , \right.$$

wo E_p und E_s durch die Gl. (5) bestimmt sind. Rücktransformation auf das raumfeste Koordinatensystem $\mathfrak{X}\mathfrak{Y}\mathfrak{Z}$ und Mittelung über alle q -Werte ergibt für die Zentralgebiete aller Lamellen die Mittelwerte

$$(15) \quad \begin{cases} \bar{E}_t = \frac{1}{2} \left(\frac{E_t}{E_s} + 1 \right) E \\ \bar{D}_t = \frac{1}{2} (E_p + E_1) E \end{cases},$$

während die vier anderen Komponenten Null werden. Schließlich folgt aus Satz IV für die Quer-DK. des Aggregats:

$$E_1 = \frac{E_p + E_t}{\frac{E_t}{E_s} + 1}$$

oder

$$E_1^2 = E_p E_s,$$

es werden also die DK. des ungeordneten Lamellenaggregats

$$(16a) \quad E_1 = E_2 = \sqrt{E_p E_s},$$

$$(16b) \quad E_3 = E_p.$$

b) Ungeordnete Zylinderaggregate

Jetzt wenden wir die Grundsätze des 3. Abschnitts bei einem Aggregat von Kreiszylindern mit parallelen Achsen aus Substanzen mit den DK. gleich ϵ_1 und ϵ_2 im Verhältnis $\delta_1 : \delta_2$ an. Durch passende Zusammensetzung von großen und kleinen Zylindern wird die Zwischensubstanz bis auf einen verschwindenden Rest unterdrückt, daher

$$(17) \quad \delta_1 + \delta_2 = 1.$$

Selbstverständlich hat der Körper wiederum axiale Symmetrie, wir wählen eine Zylinderachse als raumfeste β -Achse und wollen die Konstanten E_1 und E_3 berechnen. E_s ist wiederum gleich E_p . Um E_1 zu berechnen, denken wir uns ein wirklich homogenes Medium mit den DK. gleich E_1 , E_1 , E_3 und streuen darin abwechselnd Kreiszylinder der ersten Substanz mit kleinen Volumanteilen δ'_1 , δ''_1 , δ'''_1 usw. und Kreiszylinder der zweiten Substanz mit Volumanteilen δ'_2 , δ''_2 , δ'''_2 usw., alle mit ihren Achsen in der β -Richtung. Die Wahl der eingestreuten Volume ist noch frei mit der Beschränkung

$$\delta'_1 + \delta''_1 + \delta'''_1 + \dots = \delta_1,$$

$$\delta'_2 + \delta''_2 + \delta'''_2 + \dots = \delta_2.$$

Nach der ersten sehr kleinen aber sonst willkürlichen Einstreuung δ_1' , hat sich die DK. E_1 in E_1' geändert und nach der Rayleighschen Formel (4) ist

$$\frac{E_1' - E_1}{E_1' + E_1} = \delta_1' \frac{\varepsilon_1 - E_1}{\varepsilon_1 + E_1}$$

oder

$$(18) \quad E_1' = E_1 \frac{1 + \delta_1' \frac{\varepsilon_1 - E_1}{\varepsilon_1 + E_1}}{1 - \delta_1' \frac{\varepsilon_1 - E_1}{\varepsilon_1 + E_1}} = E_1 \left(1 + 2 \delta_1' \frac{\varepsilon_1 - E_1}{\varepsilon_1 + E_1} \right).$$

Die zweite Einstreuung findet in ein Gemisch mit der DK. = E_1' , daß nach (II) als homogen betrachtet werden kann, statt. Wir wählen δ_2' so groß, daß der alte Wert E_1 wiederhergestellt wird. In Analogie mit der Gl. (18) erhalten wir

$$(19) \quad E_1 = E_1' \left(1 + 2 \delta_2' \frac{\varepsilon_2 - E_1'}{\varepsilon_2 + E_1'} \right).$$

Aus (18) und (19) folgt

$$\left(1 + 2 \delta_1' \frac{\varepsilon_1 - E_1}{\varepsilon_1 + E_1} \right) \left(1 + 2 \delta_2' \frac{\varepsilon_2 - E_1'}{\varepsilon_2 + E_1'} \right) = 1$$

oder mit Vernachlässigung höherer Ordnungen:

$$(20) \quad \delta_1' \frac{\varepsilon_1 - E_1}{\varepsilon_1 + E_1} + \delta_2' \frac{\varepsilon_2 - E_1}{\varepsilon_2 + E_1} = 0.$$

Dieses Verfahren wiederholen wir, bis das Endvolum δ_1 der ersten Substanz erreicht ist; durch die folgende Einsprengung der zweiten Substanz wird der Wert E_1 wiederhergestellt und somit hat $\delta_2' + \delta_2'' + \delta_2''' + \dots$ auch den Wert δ_2 . Jedes Paar Einstreuungen liefert eine Gleichung von der Form (20); durch Summierung aller dieser Gleichungen erhalten wir

$$(21) \quad \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - E_1}{\varepsilon_1 + E_1} + \delta_2 \frac{\varepsilon_2 - E_1}{\varepsilon_2 + E_1} = 0$$

und hieraus wird mit (17)

$$(22a) \quad E_1^2 - (\delta_1 - \delta_2)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)E_1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 = 0.$$

Die DK. des ungeordneten Zylinderaggregats werden bestimmt durch (22a) zusammen mit

$$(22b) \quad E_3 = E_p.$$

e) Ungeordnete Prismenaggregate

Die Gl. (16a) und (22a) ergeben die Extremwerte für die Quer-DK. eines ungeordneten Prismenaggregats. Wir bezeichnen mit E_l und E_k diese Quer-DK. des Lamellen- bzw. Kreiszylinderaggregats, E_p ist die DK. in der Richtung der Prismenkanten und E_p' dieselbe

Konstante für das Aggregat mit umgewechselten Verhältniszahlen, also

$$(5\text{ b}) \quad E_p = \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2,$$

$$(23) \quad E'_p = \delta_1 \varepsilon_2 + \delta_2 \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{E_s}.$$

Die Gl. (16a) und (22a) erhalten somit die Form:

$$(16\text{ c}) \quad E_i^2 = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \frac{E_p}{E'_p},$$

$$(22\text{ c}) \quad E_k^2 - (E_p - E'_p) E_k - \varepsilon_1 \varepsilon_2 = 0.$$

Daraus folgt

$$\frac{E_p E_k - E_k^2}{E_p E_k - E_i^2} = \frac{E'_p}{E_p}.$$

Nach dem Satz Wieners im 1. Abschnitt ist $E_p > E_k$, also hat der Zähler (und daher auch der Nenner) des 1. Gliedes das positive Vorzeichen. Wir machen hier wie immer im folgenden die Verabredung $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. Für $\delta_1 \leq \frac{1}{2}$ ist sodann $\frac{E'_p}{E_p} \leq 1$, also $E_k \leq E_i$. So erhalten wir den Satz:

V. Für das ungeordnet gemischte Prismenaggregat ist die Quer-DK. abhängig von den Prismenformen mit Extremwerten E_i und E_k für Mischkörper aus Lamellen bzw. Kreiszylindern. E_i und E_k werden bestimmt durch die Formeln (16c) und (22c), für das Mischungsverhältnis 1:1 sind sie einander gleich und ist die Quer-DK. unabhängig von den Prismenformen, gleich $\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$, übrigens ist E_k der obere oder untere Extremwert, je nachdem die Substanz mit der größeren DK. das größere oder kleinere Volum einnimmt.

Die Rechnung bestätigt dieses Ergebnis (vgl. Tabellen 2a und 2b und Fig. 1). Die $\delta_1 E$ -Diagramme für Lamellen- und Kreiszylinderaggregate sind zwei Kurven mit gemeinsamen Endpunkten und mit einem Schnittpunkt bei $\delta_1 = \frac{1}{2}$, $E = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$. In den zwei Teilgebieten zwischen diesen beiden Kurven liegen die Bildpunkte der DK. für alle Prismenaggregate.

d) Die Formeln von Rayleigh, Wiener und Lichtenegger als Annäherungsformeln. Bestimmung der Wienerschen Konstante u

Die zwei im vorigen aufgefundenen Grenzkurven gestatten, ein Urteil über die verschiedenen im 1. Abschnitt aufgezählten E -Formeln für den zweidimensionalen Fall zu bilden. Jede Grenzkurve hängt zusammen mit einem eigentümlichen Verlauf der Wienerschen Formzahl u . Die Lösung der Gl. (6a) erhält mit Anwendung von (5b) und (23) die Form:

$$(24) \quad E = \frac{E_p u + \varepsilon_1 \varepsilon_2}{E'_p + u}.$$

Hieraus folgt:

$$(24a) \quad u = \frac{E E_p' - \varepsilon_1 \varepsilon_2}{E_p - E}.$$

Daraus ergibt sich für das *Lamellenaggregat* nach (16c)

$$(25a) \quad u_l = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{E_l},$$

die Formzahl senkt sich von ε_1 bis ε_2 , wenn δ_1 von 0 bis 1 ansteigt. Für das *Zylinderaggregat* folgt aus (22c)

$$(25b) \quad u_k = E_k,$$

die Formzahl steigt hier von ε_2 bis ε_1 an, wenn δ_1 von 0 bis 1 zunimmt. Bei $\delta_1 = \frac{1}{2}$ begegnen sich beide Formzahlen in dem Wert $u = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$.

Aus diesen Ergebnissen folgt zuerst für die Kurve der *Rayleighschen Formel* (4), daß diese sich für $\delta_1 = 0$ der *k*-Kurve anschmiegt, für die ganze Strecke $0 < \delta_1 < 1$ aber außerhalb des Gebietes zwischen den *l*- und *k*-Kurven liegt und immer zu kleinen *E*-Werte ergibt (vgl. Tabellen 2a, 2b und Fig. 1) — als Annäherungsformel für die Mischkörper aus parallelen Prismen kommt (4) daher nicht in Betracht.

Besser kommen wir mit der *Wienerischen Formel* (5a) aus. Wiener hat die Formzahl offen gelassen. Jetzt können wir sie eintragen mit dem festen Wert

$$(25c) \quad u_w = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2},$$

der hinzugehörige *E*-Wert ist nach (24)

$$(26) \quad E_w = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \cdot \frac{E_p + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}{E_p' + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}.$$

So erhalten wir eine Kurve, die durch den Schnittpunkt der zwei Grenzkurven geht und überall zwischen diesen Kurven liegt, nach den Tabellen 2 für kleines $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ und auch noch für große $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ -Werte bei $\delta_1 < \frac{1}{2}$ ziemlich genau in der Mitte. Die Wienerische Formel mit der neubestimmten Formzahl gilt also bei jedem δ_1 -Wert für irgendeine mittlere Prismenform und eignet sich als Annäherungsformel für alle Prismenaggregate.

Dasselbe gilt in geringerem Grad für die Formel (7) Lichtenekers. Die Gl. (24a) ergibt jetzt

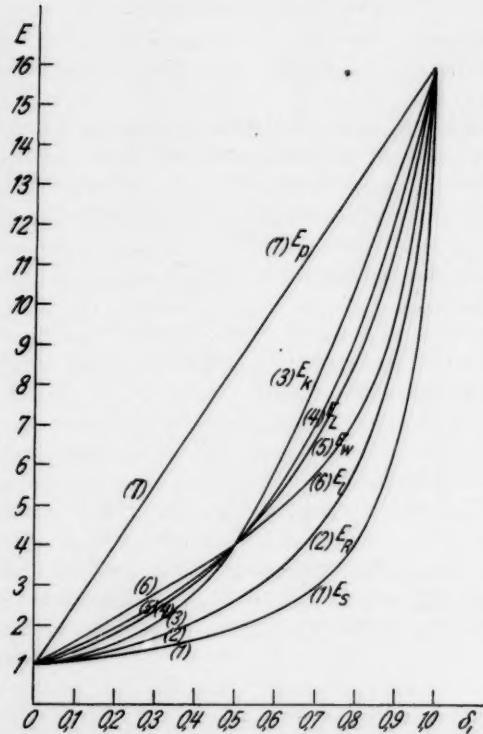
$$(25d) \quad u_L = E_L \cdot \frac{E_p' - E_L'}{E_p - E_L},$$

wo nach (7) $E_L = \varepsilon_1^{\delta_1} \varepsilon_2^{\delta_2}$ und für die umgewechselten Verhältniszahlen $E_L' = \varepsilon_1^{\delta_2} \varepsilon_2^{\delta_1}$ ist. Daraus ergibt sich

$$\text{für } \delta_1 = 0 \quad u_L = \varepsilon_2 \frac{\varepsilon_1 \left(\log \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1 \right) + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \left(\log \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1 \right)},$$

$$\text{„ } \delta_1 = \frac{1}{2} \quad u_L = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2},$$

$$\text{„ } \delta_1 = 1 \quad u_L = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \left(\log \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1 \right)}{\varepsilon_1 \left(\log \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1 \right) + \varepsilon_2},$$

Fig. 1. $E\delta_1$ -Kurven für Prismengemische ($\varepsilon_1 = 16$, $\varepsilon_2 = 1$)

und es läßt sich leicht zeigen, daß die L -Kurve bei $\delta_1 = 0$ zwischen den W - und k -Kurven anfängt und bei $\delta_1 = 1$ zwischen denselben Kurven endet; bei $\delta_1 = \frac{1}{2}$ geht Lichtenekers Kurve durch den Schnittpunkt der anderen. Die Rechnung (für $\varepsilon_1 = 4$ und $\varepsilon_1 = 16$) lehrt, das überall auf der Strecke 0—1 E_L zwischen E_w und E_k liegt, auch Lichtenekers Formel gilt also exakt für irgendein

Prismenaggregat, diesmal mit Prismenformen mit mehr Seitenflächen als bei der Wienerischen Formel oder mit abgerundeten Kanten.

In den Tabellen 2a und 2b sind die Wienerischen Grenzwerte E_s und E_p , die neuen Extremwerte E_t und E_k und die Annäherungswerte E_R , E_W und E_L zusammengestellt für $\epsilon_1 = 4$ bzw. 16 und $\epsilon_2 = 1$; der Zahlenverlauf von Tab. 2b ist in Fig. 1 abgebildet.

Tabelle 2a

E-Werte für Prismengemische ($\epsilon_1 = 4$, $\epsilon_2 = 1$)

δ_1	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	Formel
E_s	1	1,081	1,188	1,290	1,429	1,600	1,818	2,105	2,500	3,077	4	(5 a)
E_R	1	1,127	1,273	1,439	1,632	1,857	2,125	2,448	2,846	3,348	4	(4)
E_k	1	1,132	1,293	1,488	1,722	2	2,322	2,688	3,093	3,532	4	(22 a)
E_L	1	1,149	1,320	1,516	1,741	2	2,298	2,639	3,032	3,482	4	(7)
E_W	1	1,158	1,333	1,529	1,750	2	2,286	2,615	3,000	3,455	4	(26)
E_t	1	1,185	1,372	1,566	1,773	2	2,256	2,555	2,916	3,374	4	(16 a)
E_p	1	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4	3,7	4	(5 b)

Hier liegt E_W nahezu in der Mitte und E_L auf ein Drittel der Strecke $E_k - E_t$, E_W ist der beste Annäherungswert. Dies gilt bei größerem ϵ_1 , noch für $\delta_1 < \frac{1}{2}$, für größeres δ_1 übernimmt E_L die Mittelstelle und ergibt somit die bessere Annäherung. Dies geht hervor aus der folgenden Tabelle:

Tabelle 2b

E-Werte für Prismengemische ($\epsilon_1 = 16$, $\epsilon_2 = 1$)

δ_1	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
E_s	1	1,103	1,231	1,391	1,600	1,882	2,286	2,909	4,000	6,400	16
E_R	1	1,193	1,427	1,717	2,093	2,585	3,255	4,236	5,800	8,709	16
E_k	1	1,211	1,521	2,000	2,722	4,000	5,772	8,000	10,521	13,211	16
E_L	1	1,319	1,741	2,297	3,031	4,000	5,278	6,964	9,189	12,125	16
E_W	1	1,405	1,882	2,452	3,143	4,000	5,091	6,526	8,51	11,38	16
E_t	1	1,661	2,219	2,766	3,346	4,000	4,781	5,783	7,210	9,634	16
E_p	1	2,5	4	5,5	7	8,5	10	11,5	13	14,5	16

Das Ergebnis der letzten Untersuchung läßt sich zusammenfassen in dem Satz:

VI. Für das ungeordnet gemischte Prismenaggregat gilt die Rayleighsche Formel (4) nie exakt und nur bei kleinem δ_1 angenähert; die Wienerische Formel (6a) oder (24) mit $u = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$ und die Lichtenekkersche Formel (7) gelten exakt für $\delta_1 = \frac{1}{2}$, wo sie den gemeinsamen Wert $E = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$ ergeben; letztere zwei Formeln gelten annähernd für alle Prismenaggregate, und zwar ist die Wienerische Formel die beste Annäherung für abgeplattete, die Lichtenekkersche

für abgerundete Prismenformen. Bei extremer Abplattung oder Ab rundung ergibt (16c) für E_t bzw. (22c) für E_k eine bessere Annäherung.

5. Dreidimensionale reine Mischkörper

Wir kommen jetzt zu der Struktur, die in vielen praktisch vorkommenden Mischkörpern mehr oder weniger vollständig realisiert ist: das ungeordnete quasiisotrope Aggregat aus polyedrischen Körnern zweier Substanzen. Wie im vorigen Abschnitt behandeln wir zuerst die extremen Elementenformen, hier Lamelle und Kugel.

a) Ungeordnete Lamellenaggregate

Der Mischkörper besteht aus Lamellen beider Substanzen, im Volumverhältnis $\delta_1 : \delta_2$ in allen Lagen, regellos und gleich häufig eingestreut in eine Zwischensubstanz, deren Volumanteil sich auf Null hinunterdrücken lässt; somit ist wiederum:

$$(17) \quad \delta_1 + \delta_2 = 0.$$

Im quasihomogenen Mischkörper mit dem raumfesten Achsenkreuz $\mathfrak{X} \mathfrak{Y} \mathfrak{Z}$ herrscht ein quasihomogenes Feld mit den Komponenten

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\mathcal{E}}_x = \mathcal{E}, \quad \bar{\mathcal{D}}_x = E_t \mathcal{E}, \\ \bar{\mathcal{E}}_y = \bar{\mathcal{E}}_z = \bar{\mathcal{D}}_y = \bar{\mathcal{D}}_z = 0. \end{array} \right.$$

Jede Lamelle hat ihr eigenes Achsenkreuz $X Y Z$ mit der Z -Achse in der Lamellennormale, die Lage wird festgelegt durch das Transformationsschema:

	\mathfrak{X}	\mathfrak{Y}	\mathfrak{Z}
(28)	X	a_1	b_1
	Y	a_2	b_2
	Z	a_3	b_3

Die Berechnung von E_t sieht der Ableitung der Formel (16a) im vorigen Abschnitt ähnlich. Für die Mittelwerte über die Zentralteile aller Lamellen derselben Lage erhalten wir:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\mathcal{E}}_x = c_1 \mathcal{E}, \quad \bar{\mathcal{D}}_x = E_p c_1 \mathcal{E}, \\ \bar{\mathcal{E}}_y = c_2 \mathcal{E}, \quad \bar{\mathcal{D}}_y = E_p c_2 \mathcal{E}, \\ \bar{\mathcal{D}}_z = c_3 E_t \mathcal{E}, \quad \bar{\mathcal{E}}_z = \frac{c_3 E_t \mathcal{E}}{E_s}. \end{array} \right.$$

Durch Rücktransformierung auf $\mathfrak{X} \mathfrak{Y} \mathfrak{Z}$ und Mittelung über alle Lagen erhalten wir weiter:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\mathcal{E}}_x = \frac{2}{3} \mathcal{E} + \frac{1}{3} \frac{E_t \mathcal{E}}{E_s}, \\ \bar{\mathcal{D}}_x = \frac{2}{3} E_p \mathcal{E} + \frac{1}{3} E_t \mathcal{E} \end{array} \right.$$

und nach Satz (IV):

$$E_t = \frac{2 E_p + E_s}{2 + \frac{E_t}{E_s}}$$

oder

$$(31) \quad E_t^2 + E_t E_s - 2 E_p E_s = 0$$

oder

$$(31a) \quad E_t = \frac{1}{2} [-E_s + \sqrt{E_s(8 E_p + E_s)}].$$

Die Gl. (31a) als dreidimensionales Analogon der früheren Gl. (16a) liefert die DK. des isotropen ungeordneten Lamellenaggregats und somit den einen Extremwert für ein isotropes ungeordnetes Körnergemisch.

b) Ungeordnete Kugelaggregate

Auch hier läuft die Rechnung der Entwicklung im 4. Abschnitt parallel. Wir denken uns Kugeln der beiden Substanzen im Volumenverhältnis $\delta_1 : \delta_2$; durch Zwischenstreuung von immer kleineren Kugeln bringen wir wiederum $\delta_1 + \delta_2$ auf 1. Diese Mischung lässt sich erreichen durch abwechselnde Teileinstreuungen $\delta_1' \delta_2' \delta_1'' \delta_2'' \dots$ in ein homogenes Medium mit einer DK. gleich der Konstante E_k des vollendeten Kugelaggregats. Durch Anwendung der Rayleighschen Formel (2) erhalten wir:

$$(32) \quad \delta_1 \frac{\epsilon_1 - E_k}{\epsilon_1 + 2E_k} + \delta_2 \frac{\epsilon_2 - E_k}{\epsilon_2 + 2E_k} = 0$$

oder nach (5a) und (5b):

$$(33) \quad 2E_k E_s (E_p - E_k) = \epsilon_1 \epsilon_2 (E_k - E_s),$$

woraus mit Anwendung der Beziehung (23):

$$(33a) \quad E_k = \frac{1}{4} [2E_p - E_p' + \sqrt{(2E_p - E_p')^2 + 8\epsilon_1 \epsilon_2}].$$

Die Gl. (33) als dreidimensionales Analogon der Gl. (22c) liefert die DK. für das isotrope ungeordnete Kugelaggregat und somit den zweiten Extremwert für das Körnergemisch.

c) Ungeordnete Körneraggregate

Auch hier läuft die Entwicklung der früheren parallel. Zuerst untersuchen wir, ob die Kurven für E_t und E_k auch hier sich schneiden.

Die Gl. (31) und (33) lassen sich mit Hilfe von (23) schreiben:

$$(31b) \quad E_p' E_t^2 + E_t \epsilon_1 \epsilon_2 - 2E_p \epsilon_1 \epsilon_2 = 0.$$

$$(33b) \quad 2E_k^2 - E_k (2E_p - E_p') - \epsilon_1 \epsilon_2 = 0.$$

Daraus folgt:

$$2E_k^2 - E_k(2E_p - E_p') = \frac{E_p'E_k^2}{2E_p - E}$$

und durch Gleichsetzung von E_k und E_l ($= E$)

$$2E - 2E_p + E_p' = \frac{E_p'E}{2E_p - E}$$

oder

$$(E_p - E)(2E_p - E_p' - E) = 0.$$

Da nach dem Satz Wieners $E_p - E > 0$ ist, gilt für den gemeinsamen E -Wert

$$(34) \quad E = 2E_p - E_p',$$

also nach (33 b):

$$(35) \quad E = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}.$$

Der gemeinsame Wert von E_l und E_k ist also dasselbe wie im vorigen Abschnitt; den hinzugehörigen Wert δ_1 erhalten wir aus (34) und (35):

$$(36) \quad 2E_p - E_p' = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

nach (5 b) und (23) können wir δ_1 und δ_2 lösen:

$$(37) \quad \delta_1 = \frac{\sqrt{\varepsilon_1} + 2\sqrt{\varepsilon_2}}{3(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})}, \quad \delta_2 = \frac{2\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}}{3(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})}.$$

Die Kurven schneiden einander wie im zweidimensionalen Fall, der Schnittpunkt hat sich aber nach links verschoben und seine Lage hängt jetzt vom Verhältnis $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ ab. Läuft dieses Verhältnis von 1 bis ∞ , so ändert sich dasjenige δ_1 , wo E unabhängig von der Körnerform ist, von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$. Im Schnittpunkt ist nach (36) $2E_p = E_p' + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$, eingetragen in (31 b) und (33 b) ergibt dies mit Anwendung von (23):

$$(38 \text{ a}) \quad (E_l - \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2})(E_l + E_s + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}) = 0.$$

$$(38 \text{ b}) \quad (E_k - \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2})(2E_k + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}) = 0.$$

Links und rechts vom Schnittpunkt gilt:

$$2E_p = E_p' + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} + R \quad (R \geq 0 \text{ für } \delta_1 \geq \delta_1 \text{ des Schnittpunkts}),$$

hier erhalten (31 b) und (33 b) die Formen:

$$(39 \text{ a}) \quad (E_l - \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2})(E_l + E_s + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}) = RE_s,$$

$$(39 \text{ b}) \quad (E_k - \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2})(2E_k + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}) = RE_k,$$

daher

$$(40) \quad \frac{E_l - \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}{E_k - \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} \cdot \frac{E_l + E_s + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}{2E_k + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} = \frac{E_s}{E_k}.$$

Rechts vom Schnittpunkt ($R > 0$) macht $E_i > E_k$ den ersten Bruch > 1 , den zweiten $> \frac{E_i}{E_k}$ und führt so Gl. (40) zum Widerspruch, hier ist also E_i der kleinere Grenzwert. Ebenso macht links ($R < 0$) $E_i > E_k$ den ersten Bruch (mit negativem Zähler und Nenner) > 1 , den zweiten noch immer $> \frac{E_i}{E_k}$, hier ist also E_k der untere Grenzwert. So erhalten wir als dreidimensionales Analogon des Satzes V den Satz:

VII. Für das ungeordnete isotrope Körneraggregat ist die DK. abhängig von den Körnerformen mit Extremwerten E_i und E_k für Mischkörper aus Lamellen bzw. Kugeln. E_i und E_k werden bestimmt durch die Formeln (31) und (33), für das Mischungsverhältnis $(\sqrt{\epsilon_1} + 2\sqrt{\epsilon_2}) : (2\sqrt{\epsilon_1} + \sqrt{\epsilon_2})$ sind sie einander gleich und ist die DK. unabhängig von der Elementenform gleich $\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$, übrigens ist E_k der obere oder untere Extremwert, je nachdem die Substanz mit der größeren DK. mehr oder weniger als im obigen Verhältnis anwesend ist.

d) Die Formeln von Rayleigh, Wiener und Lichtenecker als Annäherungsformeln. Bestimmung der Wienerschen Konstanten u und der Lichteneckerschen Konstante k

Auch hier ist der Gang der Entwicklung wie vorhin. Der Verlauf der Wienerschen Formzahl ist für die beiden Grenzaggregate wiederum entgegengesetzt. Für jedes Aggregat gilt ja

$$(24a) \quad u = \frac{E E_p' - E_i E_k}{E_p - E}.$$

Daraus folgt nach (31b) und (33b) für Lamellen- bzw. Kugelaggregat:

$$(41a) \quad u_i = \frac{2 \epsilon_1 \epsilon_2}{E_i}.$$

$$(41b) \quad u_k = 2E_k,$$

Formeln, die sich von den Gl. (25) des 4. Abschnitts nur durch den Koeffizienten 2 unterscheiden. Wenn also δ_1 von 0 bis 1 geht, nimmt u_i von $2\epsilon_1$ bis $2\epsilon_2$ ab und u_k von $2\epsilon_2$ bis $2\epsilon_1$ zu, sie begegnen sich im Werte $u = 2\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$, die nach (24a), (35) und (36) für den Schnittpunkt gilt.

Von diesem Ergebnis aus läßt sich der Annäherungswert der verschiedenen Formeln der Literatur beurteilen und ist es möglich, die unbekannten Konstanten in den Formeln zu bestimmen.

Erstens die Rayleighformel (2). Diese gilt, wie Rayleigh selbst schon angeführt hat, wie auch Lorentz, a. a. O., annähernd für kleines δ_1 , der Rayleighsche u -Wert ist ja $2\epsilon_2$. Für alle nicht

sehr kleinen δ_1 liegt E_R merklich, schließlich sehr tief unter dem unteren Extremwert und ist Gl. (2) also schlecht geeignet, um E aus ε_1 oder ε_2 aus E zu berechnen: im ersten Fall wird E zu klein, im zweiten ε_1 zu groß ausfallen. Dadurch werden die zu hohen Werte der DK. erklärt, die Jaeger⁵⁾ aus Messungen an Salz-Luftgemischen ableitet, so für TiCl 46,9 gegen 30 bei Schmidt²⁾. Im folgenden wird sich zeigen, wie dieser Widerspruch und andere gleichartige durch Anwendung einer besseren Annäherungsformel aufgehoben werden. Als solche empfiehlt sich die Wienersche Formel mit der Formzahl $u = 2\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$. Mit dieser konstanten Formzahl geht die E_w -Kurve durch den Schnittpunkt der E_i - und E_k -Kurven und liegt überall zwischen beiden, auch noch bei größerem $\varepsilon_1/\varepsilon_2$, ziemlich genau in der Mitte (vgl. Tabellen 3a und 3b und Fig. 2). Der Wienersche E -Wert [nach (24)]

$$(42) \quad E_w = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \frac{2E_p + \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}{E_p' + 2\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}$$

ergibt wohl die beste Annäherung für die DK. eines reinen Mischkörpers aus polyedrischen Elementen.

Weniger brauchbar erweist sich im dreidimensionalen Fall die Formel Lichteneckers:

$$(8a) \quad E_L = \varepsilon_1^{\delta_1(1+k\delta_2)} \cdot \varepsilon_2^{\delta_2(1-k\delta_1)}.$$

Die unbekannte Konstante lässt sich zwar berechnen, es soll ja für den δ_1 -Wert der Formel (37) $E_L = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$ werden. Die Rechnung ergibt:

$$(43) \quad k = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{(2\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})(\sqrt{\varepsilon_1} + 2\sqrt{\varepsilon_2})}.$$

Mit dieser Konstante büßt die Formel Lichteneckers aber die Eleganz ein, welche ihren Vorzug im zweidimensionalen Fall ausmachte; wo übrigens E_L zwischen den Extremwerten ziemlich exzentrisch liegt (nach der E_k -Seite, vgl. Tabellen 3a und 3b und Fig. 2), wird die Lichteneckersche Formel im dreidimensionalen Aggregat wohl selten zur Anwendung kommen.

Die Tabellen der verschiedenen E -Werte für dreidimensionale Mischkörper befinden sich im nächsten Abschnitt, weil darin auch die DK. der porphyrischen Mischkörper aufgenommen werden sollten.

Das Ergebnis des 5. Abschnitts lässt sich zusammenfassen in dem Satz:

VIII. Für das isotrope ungeordnet gemischte Körneraggregat gilt die Formel (2) von Rayleigh nie exakt und nur für kleines δ_1 an-

genähert; die Wienersche Formel (6a) oder (24) mit $u = 2\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$ und die verbesserte Lichteneckersche Formel (8a) mit

$$k = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{(2V\varepsilon_1 + V\varepsilon_2)(V\varepsilon_1 + 2V\varepsilon_2)}$$

gelten exakt für $\delta_1 : \delta_2 = (\sqrt{\varepsilon_1} + 2\sqrt{\varepsilon_2}) : (2\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})$, wo sie den gemeinsamen Wert $E = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$ ergeben, und angenähert für andere δ_1 -Werte. Von diesen beiden Formeln ergibt die Wienersche in der Form (42) die beste und bequemste Annäherung, besonders wenn die Körner weder abgeplattet noch abgerundet sind. Bei extremer Abplattung oder Abrundung ergibt (31a) für E_i bzw. (33a) für E_k eine bessere Annäherung.

6. Porphyrische Körper

Durch die vorhergehenden Untersuchungen erscheint das Problem der E -Berechnung für den reinen isotropen Mischkörper gelöst — die Ausdehnung auf anisotrope Anordnungen, wie sie bei wirklichen Gemischen oft auftreten, liegt auf der Hand. Zuerst zwingt die Praxis aber zu einer anderen Ausdehnung der Theorie. Als reine Mischkörper werden wir hauptsächlich heterogenen Metalllegierungen begegnen, die gepreßten Pulver aber, die eine so große Rolle bei der Bestimmung von DK. gespielt haben, stellen Salz-Luftgemische dar, wo die zwei Substanzen verschiedene Elementenformen aufweisen. Ein solches Gemisch läßt sich am besten beschreiben als eine ungeordnete Einstreuung von Salzpolyedern in ein anderes Medium. Eine ähnliche Verteilung mit kugelförmigen Elementen tritt auf bei Emulsionen.

Von den vier Grundannahmen des 3. Abschnitts fällt hier die letzte fort, an ihrer Stelle tritt die Forderung der *Einstreuung*: δ . *Die eine Substanz tritt eingesprengt in die andere auf.*

Die so definierten Mischkörper sehen den Porphyren der Petrographie ähnlich, wo Phenokristalle inmitten einer mikrokristallinen oder glasigen Substanz liegen, ich werde sie im folgenden als *porphyrische Körper* bezeichnen.

Wiederum stellen Lamellen- und Kugelaggregat die Extremwerte der DK., diese Extremwerte, die ich mit E_{ei} bzw. E_{ek} bezeichnen werde, sind von den früheren verschieden, weil der Aufbau der Aggregate verschieden ist. Beim Lamellenporphyr sind die Elemente der zweiten Substanz im allgemeinen nicht Lamellen, sondern Keile, Tetraeder usw., beim Kugelporphyr stellen sie Hohlkörper dar. Wir beschränken uns auf den dreidimensionalen Fall. Für die beiden extremen Aggregate läuft die Theorie, ausgehend von der Forderung der Ungeordnetheit, der des 5. Abschnitts eine

Strecke parallel. In den Anwendungen hat meistens die eingestreute Substanz die größere DK., die wir wiederum ϵ_1 nennen.

a) Lamelleneinstreuung

Wir denken uns dünne Lamellen einer Substanz mit der DK. ϵ_1 , mit einem Volumanteil δ_1 regellos eingestreut in eine Substanz mit der DK. ϵ_2 , und wollen die DK. E_{ϵ_1} dieses Mischkörpers berechnen. Im Aggregat herrscht ein quasihomogenes Feld, bestimmt durch (27) mit E_{ϵ_1} statt E_1 , der Endgehalt δ_1 wird erreicht als Ergebnis vieler sehr kleiner Teileinsprengungen $\delta_1' + \delta_1'' + \delta_1''' + \dots$. Nach der Einstreuung δ_1' gilt für den zentralen Teil einer Lamelle, deren Lage durch das Schema (28) bestimmt ist:

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{E}_x = c_1 \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{D}_x = c_1 \epsilon_1 \mathfrak{E}, \\ \mathfrak{E}_y = c_2 \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{D}_y = c_2 \epsilon_1 \mathfrak{E}, \\ \mathfrak{D}_z = c_3 \epsilon_2 \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{E}_z = c_3 \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \mathfrak{E}. \end{array} \right.$$

Diese Gleichungen sind dieselben für alle Lamellen derselben Lage, Mittelung ergibt für die Zentralgebiete aller eingestreuten Lamellen:

$$(45) \quad \bar{\mathfrak{D}}_3 = \frac{1}{3} (2 \epsilon_1 + \epsilon_2) \mathfrak{E}, \quad \bar{\mathfrak{E}}_3 = \frac{1}{3} \left(2 + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right) \mathfrak{E}.$$

Der Grundsatz (IV) des 3. Abschnitts beansprucht hier Gültigkeit für die Zentralteile der Lamellen und für das angrenzende Medium, also für das ganze Aggregat mit Ausschluß der Lamellenränder und deren Umgebung. Bei der plausiblen Annahme, daß bei sehr dünnen Lamellen die Randgebiete einen sehr kleinen Teil des gesamten Lamellenvolums einnehmen, haben die Volumen von Zentralteilen und Umgebung das Verhältnis $\delta_1' : (1 - \delta_1')$, es gilt also für die DK. E' nach der ersten Einstreuung

$$E' = \frac{\frac{1}{3} \delta_1' (2 \epsilon_1 + \epsilon_2) + (1 - \delta_1') \epsilon_2}{\frac{1}{3} \delta_1' \left(2 + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right) + (1 - \delta_1')}$$

oder mit Vernachlässigung höherer Ordnungen:

$$(46) \quad E' = \epsilon_2 \left[1 + \frac{1}{3} \delta_1' \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2 \epsilon_1 + \epsilon_2)}{\epsilon_1 \epsilon_2} \right].$$

Dieselbe Ableitung gilt nach Grundsatz II für alle folgenden Einstreuungen. Um in dem quasihomogenen Aggregat mit der erreichten DK. E bei erreichtem Gehalt δ_1 eine Zunahme $d\delta_1$ der ersten Substanz zu erzielen, ist die (größere) Einsprengung $\frac{d\delta_1}{1 - \delta_1}$ erforderlich, bei der Einsprengung tritt ja der Teil δ_1 an die Stelle

der schon anwesenden ersten Substanz und nur der Teil $1 - \delta_1$ erhöht deren Anteil am Mischkörper. Es gilt also für die Teilsunahme $d\delta_1$ nach (46):

$$dE = \frac{1}{3} \frac{d\delta_1}{1 - \delta_1} \frac{(s_1 - E)(2s_1 + E)}{s_1}$$

oder

$$(47) \quad \frac{d\delta_1}{1 - \delta_1} = \frac{3s_1 dE}{(s_1 - E)(2s_1 + E)}.$$

Durch Integrierung folgt hieraus für die DK. E_{el} einer Einstreuung mit Lamellenanteil δ_1 :

$$(48) \quad 1 - \delta_1 = \frac{2s_1 + e_2}{s_1 - s_2} \cdot \frac{s_1 - E_{el}}{2s_1 + E_{el}}$$

oder

$$(48a) \quad E_{el} = s_1 \frac{3s_2 + 2\delta_1(s_1 - s_2)}{3s_1 - \delta_1(s_1 - s_2)}.$$

Letztere Gleichung läßt sich mit (5b) und (23) auch schreiben.

$$(48b) \quad E_{el} = s_1 \frac{s_2 + 2E_p}{2s_1 + E_p}.$$

b) Kugeleinstreuung

Ähnlich läuft die Rechnung für Kugeln der DK. s_1 , mit einem Volumanteil δ_1 eingestreut in ein Medium der DK. s_2 . Hier gilt für die Zunahme $d\delta_1$ nach der Formel (2)

$$(49) \quad \frac{dE}{3E} = \frac{d\delta_1}{1 - \delta_1} \frac{s_1 - E}{s_1 + 2E}$$

oder nach Integrierung

$$(50) \quad 1 - \delta_1 = \frac{s_1 - E_{ek}}{s_1 - s_2} \sqrt[3]{\frac{s_2}{E_{ek}}},$$

wo E_{ek} die DK. des Kugelporphyrns bezeichnet.

c) Körnereinstreuung

Die Gl. (48) oder (48b) und (50) ergeben die extremen E -Werte irgendeines porphyrischen Körpers. Man sieht leicht, daß kein E -Wert zwischen s_1 und s_2 beiden zugleich genügt. Von den zwei DK. ist also die eine auf der ganzen Strecke $0 < \delta_1 < 1$ die größere; welche der zwei den oberen Grenzwert darstellt, ergibt sich durch Gleichsetzung von $(1 - \delta_1)^3$ aus (48) und (50). Nach Einführung der Bezeichnungen e_k , e_1 und e_2 bzw. für $\frac{E_{ek}}{s_1}$, $\frac{E_{el}}{s_1}$ und $\frac{s_2}{s_1}$ (alle < 1) erhalten wir nach einiger Rechnung:

$$\frac{e_k}{(1 - e_k)^3} : \frac{e_2}{(1 - e_2)^3} = \left(\frac{27e_1}{(1 - e_1)^3} + \frac{9}{1 - e_1} - 1 \right) : \left(\frac{27e_2}{(1 - e_2)^3} + \frac{9}{1 - e_2} - 1 \right)$$

oder

$$\frac{e_k}{(1 - e_k)^3} : \frac{e_2}{(1 - e_2)^3} < \frac{e_l}{(1 - e_l)^3} : \frac{e_2}{(1 - e_2)^3},$$

daher

$$\frac{e_k}{(1 - e_k)^3} < \frac{e_l}{(1 - e_l)^3}$$

und daraus folgt

$$e_k < e_l,$$

also

$$(51) \quad E_{e_k} < E_{e_l}.$$

Der Lamellenporphyr ergibt also den oberen Extremwert und überhaupt den höchsten E -Wert, den irgendein isotroper Mischkörper bei bestimmter Verhältniszahl δ_1 aufweisen kann. Denn aus (24a) und (48 b) folgt für die Formzahl der sehr einfache Wert:

$$(52) \quad u_{e_l} = 2 \varepsilon_1.$$

Die E_{e_l} -Kurve fängt also bei $\delta_1 = 0$ in derselben Richtung wie die E_l -Kurve des vorigen Abschnitts an, verläuft höher und weniger gekrümmmt als diese und endet bei $\delta_1 = 1$ in derselben Richtung wie die Rayleighkurve für die zweite Substanz (auch das ist ganz plausibel).

Für den Kugelporphyr folgt aus (24a) und (50) nach einiger Rechnung, daß u_{e_k} für $\delta_1 = 0$ den Wert $2\varepsilon_2$ hat, für $\delta_1 = 1$ den Wert

$$\sqrt[3]{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \left(\sqrt[3]{\varepsilon_1} + \sqrt[3]{\varepsilon_2} \right),$$

eine Zahl zwischen $2\varepsilon_1$ und $2\varepsilon_2$. Die E_{e_k} -Kurve fängt daher (selbstverständlich) in der Richtung der E_k -Kurven an, verläuft unterhalb dieser und endet zwischen den E_k - und E_l -Kurven. Die Rechnung bestätigt diesen Verlauf, in den Tabellen 3a und 3b sind die Extremwerte der DK. für porphyrische Mischkörper eingetragen.

Für irgendeinen porphyrischen Körper mit polyedrischen Einsprengungen liegt die DK. zwischen den obigen Grenzwerten. Ähnlich lag die Sache beim reinen Mischkörper, da ergab die Wienersche Formel mit geeigneter Formzahl eine gute Annäherung mit E -Werten ungefähr in der Mitte der Strecke $E_l - E_k$. Das u_w war das geometrische Mittel der Anfangs- wie der Endwerte von u_l und u_k . Der Versuch liegt nahe, in analoger Weise hier ein u_{ew} zu berechnen. u_{e_l} hat den festen Wert $2\varepsilon_1$, u_{e_k} läuft von $2\varepsilon_2$ bis $\left(\sqrt[3]{\varepsilon_1} + \sqrt[3]{\varepsilon_2} \right) \sqrt[3]{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$ und wir erhalten eine Kurve, wenig verschieden von der E_{e_k} -Kurve durch

$$u'_{e_k} = (2\varepsilon_2)^{1-\delta_1} \left[\left(\sqrt[3]{\varepsilon_1} + \sqrt[3]{\varepsilon_2} \right) \sqrt[3]{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right]^{\delta_1}$$

oder

$$(53) \quad u'_{ek} = 2\epsilon_2 \left[\left(\frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}} + \sqrt[3]{\frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_2^2}} \right) \right]^{\delta_1}.$$

Zur Annäherung der Polyederporphyre wählen wir als Formzahl

$$u_{ew} = \sqrt[u_{ek} u'_{ek}]$$

und erhalten nach (52) und (53)

$$(54) \quad u_{ew} = 2\sqrt[\epsilon_1 \epsilon_2]{\left[\frac{1}{2} \left(\sqrt[3]{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}} + \sqrt[3]{\frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_2^2}} \right) \right]^{1/2 \delta_1}}.$$

Der zu dieser Formzahl gehörige E_{ew} -Wert, bestimmt durch die gelöste Wienerische Gl. (24)

$$(55) \quad E_{ew} = \frac{E_p u_{ew} + \epsilon_1 \epsilon_2}{E_p' + u_{ew}},$$

liegt, wie die Rechnung lehrt (vgl. Tabellen 3a und 3b) auf der ganzen Strecke ziemlich in der Mitte zwischen E_{el} und E_{ek} . Für kleinere Verhältniszahlen ϵ_1/ϵ_2 liegt die E_{ew} -Kurve der E_w -Kurve sehr nahe (für ϵ_1/ϵ_2 um 4 ist E_{ew} nirgends 2% größer); in solchen Mischkörpern ist (42) eine fast ebenso gute Annäherungsformel wie (55) und wird wegen der leichteren Rechnung im folgenden statt dieser verwendet. Ein derartiges Zusammentreffen ließ sich erwarten; gerade bei „mittlerer“ Körnerform, bei wenigflächigen Einsprenglingen nähern sich die Formen der zwei Bestandteile und die Struktur sieht einem reinen Mischkörper ähnlich.

In den Tabellen 3a und 3b sind alle berechneten E -Werte der beiden Aggregatstypen zusammengestellt für verschiedene ϵ_1/ϵ_2 -Werte.

Tabelle 3a

E -Werte für Körnergemische und Kornporphyre ($\epsilon_1 = 4$, $\epsilon_2 = 1$)

δ_1	0	$\frac{1}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{3}{9}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{5}{9}$	$\frac{6}{9}$	$\frac{7}{9}$	$\frac{8}{9}$	1	Formel
E_s	1	1,09	1,20	1,33	1,50	1,71	2,00	2,40	3,00	4	(5a)
E_R	1	1,18	1,375	1,60	1,86	2,15	2,50	2,91	3,40	4	(2)
E_k	1	1,185	1,41	1,685	2	2,35	2,73	3,14	3,56	4	(33a)
E_L	1	1,205	1,435	1,70	2	2,33	2,70	3,10	3,54	4	(8a), (43)
E_w	1	1,22	1,455	1,715	2	2,32	2,67	3,06	3,50	4	(42)
E_n	1	1,245	1,49	1,74	2	2,285	2,61	2,98	3,425	4	(31a)
E_p	1	1,33	1,67	2,00	2,33	2,67	3,00	3,33	3,67	4	(5b)
E_{ek}	1	1,18	1,395	1,64	1,925	2,25	2,62	3,03	3,49	4	(50)
E_{ew}	1	1,22	1,46	1,73	2,03	2,36	2,72	3,11	3,54	4	(55), (54)
E_{el}	1	1,26	1,53	1,82	2,125	2,45	2,80	3,17	3,57	4	(48b)

Tabelle 3b
E-Werte für Körnergemische und Kornporphyre ($\epsilon_1 = 16$, $\epsilon_2 = 1$)

δ_1	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
E_s	1	1,10	1,23	1,39	1,60	1,88	2,29	2,91	4,00	6,40	16
E_R	1	1,27	1,60	2,00	2,50	3,14	4,00	5,20	7,00	10,00	16
E_k	1	1,32	1,84	2,71	4	5,66	7,54	9,585	11,69	13,83	16
E_L	1	1,46	2,09	2,93	4	5,34	6,965	8,875	11,04	13,45	16
E_W	1	1,60	2,285	3,08	4	5,09	6,40	8,00	10,00	12,57	16
E_i	1	1,86	2,58	3,28	4	4,79	5,715	6,85	8,39	10,795	16
E_p	1	2,5	4	5,5	7	8,5	10	11,5	13	14,5	16
E_{ek}	1	1,29	1,695	2,25	3,01	4,06	5,44	7,28	9,62	12,52	16
E_{ew}	1	1,62	2,38	3,30	4,40	5,70	7,23	9,01	11,05	13,38	16
E_{el}	1	2,06	3,20	4,41	5,71	7,11	8,62	10,24	12,00	13,91	16

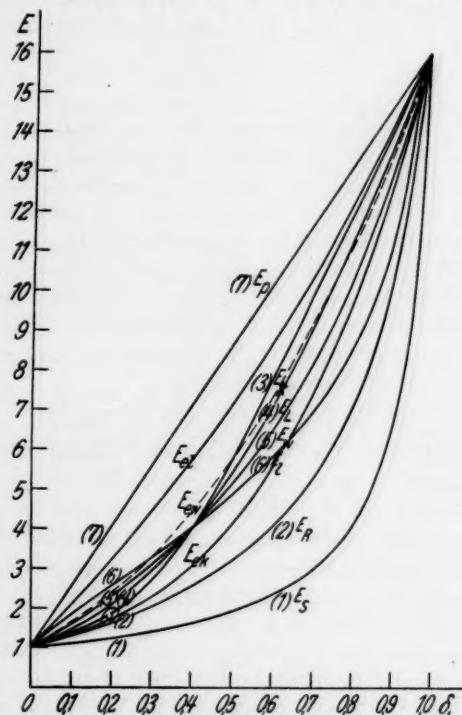


Fig. 2. $E \delta_1$ -Kurven für Körnergemische ($\epsilon_1 = 16$, $\epsilon_2 = 1$)

Die letzte Tabelle ist in Fig. 2 abgebildet.

Ein Blick auf Tabellen oder Figur lehrt, daß die Porphyre gegen die reinen Mischkörper bei Lamellenstruktur größere, bei

Kugelstruktur kleinere DK. ergeben; bei Polyederstruktur hat der Porphy die größere oder kleinere DK., je nachdem die Körner mehr abgeplattet oder mehr abgerundet sind.

Die Resultate dieses Abschnitts lassen sich zusammenfassen in dem Satz

IX. Für das isotrope ungeordnete porphyrische Aggregat mit polyedrischen eingestreuten Elementen ist die DK. abhängig von der Elementenform mit den E_{el} und E_{ek} der Formeln (48b) und (50) bzw. als Maximal- und Minimalwerten; für stark abgeplattete bzw. abgerundete Körnerform sind dies zugleich gute Annäherungsformeln, für typische Polyeder wird die DK. annähernd berechnet durch (55) mit der Formzahl aus (54) oder für kleines ϵ_1/ϵ_2 auch durch (42).

7. Anisotrope Mischkörper

Bei der Grundannahme γ der ungeordneten Mischung kann Anisotropie eines Mischkörpers mit isotropen Elementen nur auftreten als Folge einer Vorzugsorientierung der Elemente. Bei einem Aggregat aus ungefähr isodiametrischen Polyedern, sowie bei einem Kugelaggregat ist daher Anisotropie ausgeschlossen, bei dem anderen Extremaggregat aber bedingt z. B. eine größere Häufigkeit der nahezu horizontalen Lamellenlagen eine Erniedrigung der vertikalen DK. mit E_s als Grenzwert, während die horizontale DK. erhöht wird mit E_p als Grenzwert. Diese Verschiebung lässt sich rechnerisch verfolgen sowohl für reine Mischkörper wie für Porphyre. In beiden Fällen definieren wir als Steilheitsgrad q des lamellaren Körpers

$$(56) \quad q = \frac{1 - \overline{c_3^2}}{\overline{c_3^2}},$$

wo c_3 wie früher den Kosinus des Winkels zwischen Lamellennormale und fester 3-Achse (Vertikalachse) bezeichnet. Für einfache Lamellenaggregate: horizontal, vertikal, isotrop um eine horizontale Achse, dreidimensional isotrop hat q bzw. die Werte 0, ∞ , 1, 2; q ist ein Maß für die mittlere Steile der Lamellen.

Bei einem reinen Mischkörper treten jetzt an die Stelle der Gl. (30) die allgemeineren Gleichungen:

$$(57) \quad \begin{aligned} \bar{\mathfrak{E}}_3 &= (1 - \overline{c_3^2}) \mathfrak{E} + \overline{c_3^2} \frac{E_q}{E_s} \mathfrak{E}, \\ \bar{\mathfrak{E}}_p &= (1 - \overline{c_3^2}) E_p \mathfrak{E} + \overline{c_3^2} E_q \mathfrak{E}, \end{aligned}$$

die vertikale DK. des Lamellenaggregats mit Steilheitsgrad q wird also bestimmt durch

$$E_q = \frac{q E_p + E_q}{q + \frac{E_q}{E_s}}$$

oder

$$(58) \quad E_q^2 + (q - 1) E_q E_s - q E_p E_s$$

mit der Lösung

$$(58a) \quad E_q = \frac{1}{2} [-(q - 1) E_s + \sqrt{E_s [4q E_p + (q - 1)^2 E_s]}]$$

Die Gl. (58) und 58a) ergeben für

$$q = 0, \infty, 1, 2$$

bzw.

$$E_q = E_s, E_p, \sqrt{E_p E_s}, \frac{1}{2} [-E_s + \sqrt{E_s (8E_p + E_s)}],$$

letztere zwei Werte in Übereinstimmung mit den Gl. (16a) und (31a).

Ebenso treten bei einem porphyrischen Körper an die Stelle der Gl. (45) die allgemeinen Gleichungen:

$$(59) \quad \begin{aligned} \overline{\mathcal{E}}_s &= \left[1 - \overline{c_3}^2 + \overline{c_3}^2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right] \mathcal{E}, \\ \overline{\mathcal{E}}_p &= [(1 - \overline{c_3}^2) \varepsilon_1 + \overline{c_3}^2 \varepsilon_2] \mathcal{E} \end{aligned}$$

und die Rechnung ergibt als Differentialformel:

$$(60) \quad \frac{d \delta_1}{1 - \delta_1} = \frac{\varepsilon_1 d \mathcal{E}}{(\varepsilon_1 - \mathcal{E}) [(1 - \overline{c_3}^2) \varepsilon_1 + \overline{c_3}^2 \mathcal{E}]}$$

und nach Integrierung mit Benutzung von (56)

$$(61) \quad 1 - \delta_1 = \frac{\varepsilon_1 - E_{eq}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \frac{q \varepsilon_1 + \varepsilon_2}{q \varepsilon_1 + E_{eq}}$$

oder

$$(61a) \quad E_{eq} = \varepsilon_1 \frac{(1 + q) \varepsilon_2 + q \delta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(1 + q) \varepsilon_1 - \delta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}.$$

Auch hier führen $q = 0, \infty, 2$ den E_{eq} -Wert bzw. über in E_s, E_p, E_{el} . So erhalten wir den Satz:

X. Vorherrschend horizontale Lage der Lamellen erniedrigt die vertikale DK. sowohl bei den reinen Mischkörpern wie bei den Porphyren, am meisten bei letzteren. Die E-Werte kommen einander näher, beim Steilheitsgrad Null erreichen beide den unteren Grenzwert E_s der Gl. (5a). Ebenso nähert sich die horizontale DK. beider Aggregatstypen dem oberen Grenzwert E_p der Gl. (5b). Beim Steilheitsgrad ∞ sind die beiden DK. umgewechselt. (Fortsetzung folgt)

Wassenaar (Holland), 27. August 1935.

(Eingegangen 4. September 1935)